

554,099

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 11 月 4 日 (04.11.2004)

PCT

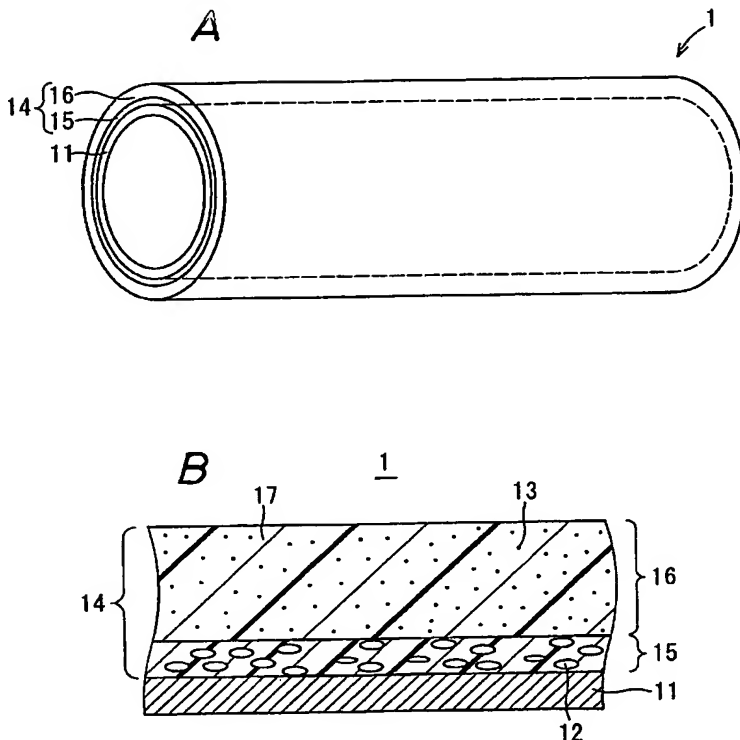
(10) 国際公開番号
WO 2004/095144 A1

- (51) 国際特許分類: G03G 5/06, 15/00 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005506
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 16 日 (16.04.2004) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石田 一也 (ISHIDA, Kazuya) [JP/JP]; 〒6190216 京都府相楽郡木津町州見台 3-14-2-1 Kyoto (JP). 近藤 晃弘 (KONDOH, Akihiro) [JP/JP]; 〒6308013 奈良県奈良市三条大路 1-1-87 三和マンション 407 Nara (JP). 小幡 孝嗣 (OBATA, Takatsugu) [JP/JP]; 〒6310803 奈良県奈良市山陵町 2-27-2 平城グリーンマンション 206 Nara (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-120135 2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003) JP
特願2003-151334 2003 年 5 月 28 日 (28.05.2003) JP

[続葉有]

(54) Title: ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, ELECTROPHOTOGRAPHIC IMAGE FORMING METHOD AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE

(54) 発明の名称: 電子写真感光体、電子写真画像形成方法および電子写真装置



(57) Abstract: An electrophotographic photoreceptor which exhibits a high responsiveness even under a low-temperature, low-humidity environment, and can make compatible the downsizing of an electrophotographic device with a higher image forming speed. Oxotitanium phthalocyanine having a crystal type showing a diffraction peak at a Bragg angle 2θ (error: $2\theta \pm 0.2^\circ$) of 27.2° is included as a charge generating material (12) in the photosensitive layer (14) of the electrophotographic photoreceptor (1), and an enamine compound shown by the general formula (1), for example, the structural formula (1-1) is included as a charge transporting material (13). Accordingly, the electrophotographic photoreceptor (1) which exhibits a high responsiveness even under a low-temperature, low-humidity environment is attained.

(57) 要約: 本発明の目的は、低温低湿環境下においても高い応答性を示し、電子写真装置の小型化と画像形成速度の高速化を両立させることのできる電子写真感光体を提供することである。電子写真感光体 1 の感光層 14 に、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.2° に回折ピークを示す結

晶型を有するオキソチタニウムフタロシアニンを電荷発生物質 12 として含有させ、前記一般

[続葉有]

WO 2004/095144 A1



(74) 代理人: 西教 圭一郎, 外(SAIKYO, Keiichiro et al.);
〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町3丁目2番6号
数島ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

電子写真感光体、電子写真画像形成方法および電子写真装置

【技術分野】

本発明は、電子写真感光体、ならびにこれを用いる電子写真画像形成方法および電子写真装置に関し、より詳細には、特定の電荷発生物質と特定の電荷輸送物質とを含有する感光層を有する電子写真感光体、ならびにこれを用いる電子写真画像形成方法および電子写真装置に関する。

【背景技術】

複写機、プリンタまたはファクシミリ装置などには、電子写真画像形成方法を用いて画像を形成する画像形成装置（以下、単に「電子写真装置」とも称する）が多用されている。電子写真装置では、以下のような電子写真プロセスを経て画像を形成する。まず、装置に備わる電子写真感光体（以下、単に「感光体」とも称する）の表面を所定の電位に一様に帯電させる。帯電された感光体の表面に対して画像情報に応じた露光を施し、静電潜像を形成する。形成された静電潜像を、トナーなどを含む現像剤で現像し、可視像であるトナー画像を形成する。形成されたトナー画像を感光体の表面から紙などの被転写体上に転写し、定着させることによって画像を形成する。

電子写真感光体は、導電性材料から成る導電性支持体と、導電性支持体上に設けられる感光層とを含んで構成される。感光体の感光層を構成する材料としては、従来から、セレン、硫化カドミウムまたは酸化亜鉛などの無機光導電性材料が知られている。これらの無機光導電性材料を用いた無機系感光体は、暗所で適当な電位に帯電できること、暗所での電荷の逸散が少ないこと、光照射によって速やかに電荷を逸散できることなどの数多くの利点を有する反面、種々の欠点も有する。たとえば、セレンを用いたセレン系感光体は、製造する条件が難しく、製造原価が高い。また熱や機械的な衝撃に弱いので、取扱いに注意を要する。硫化カドミウムを用いた硫化カドミウム系感光体および酸化亜鉛を用いた酸化亜鉛系感光体は、湿度の高い環境下では安定した感度を得ることができず、また増感剤として色素を添加した場合には、色素が感光体表面を帯電させる際のコロナ帯電に

よって帯電劣化したり、露光によって光退色したりするので、長期に渡って安定した特性を提供することができない。

このように無機系感光体は多くの欠点を有することから、無機系感光体に代わる感光体として、有機光導電性材料を用いた有機系感光体が提案されている。たとえば、ポリビニルカルバゾールを始めとする各種有機光導電性ポリマーを用いた感光体がある。しかしながら、これらのポリマーを用いた感光体は、前述の無機光導電性材料を用いた無機系感光体に比べ、感光層の成膜性および軽量性などの点では優れるけれども、感度、耐久性および環境の変化に対する安定性などの点では劣るという欠点を有する。

これらの欠点を解消するために種々の研究開発が行われ、これらの有機系感光体では有機光導電性ポリマーが担っていた光導電性機能である電荷発生機能および電荷輸送機能を、それぞれ別々の物質に分担させた機能分離型感光体が提案されている。機能分離型感光体には積層型と単層型とがある。積層型の機能分離型感光体では、電荷発生機能を担う電荷発生物質を含有する電荷発生層と、電荷輸送機能を担う電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とが積層されて成る積層型の感光層が設けられる。単層型の機能分散型感光体では、電荷発生物質と電荷輸送物質とが同一の層に分散されて成る単層型の感光層が設けられる。

このような機能分離型感光体では、感光層を構成する材料の選択範囲が広く、帯電特性、感度、残留電位特性、繰返し特性および耐刷性などの電子写真特性が最良になるように材料を組合せることによって、高性能の感光体を提供することができる。また、感光層を塗工によって形成することができるので、極めて生産性が高く、安価な感光体を提供することができる。

また機能分離型感光体では、感光体に照射された光を電荷発生物質が吸収して電荷を発生させ、この電荷が電荷輸送物質に注入されて感光体表面に輸送されることによって、光が照射された部分の感光体の表面電荷が消去される。このように、感光体に照射された光は電荷発生物質に吸収されるので、電荷発生物質を適当に選択することによって、感光体の感光波長域を自在に制御することができる。

近年、より高画質な画像を得るためや、入力される画像情報を記憶したり自由

に編集したりするために、画像情報のデジタル化が急速に進行している。これまで、デジタル化された画像情報を用いて画像を形成する電子写真装置は、ワードプロセッサやパソコンなどの出力機器であるレーザプリンタおよびLED (Light Emitting Diode) プリンタ、ならびに一部のカラーレーザ複写機などに限られていたけれども、従来はアナログの画像情報を用いた画像形成が主流であった普通の複写機の分野においてもデジタル化が進行している。

デジタル化された電子写真装置では、感光体表面に対する露光は、以下のようにして行われる。たとえば、コンピュータで作成されたデジタル画像情報を直接使用して画像を形成する場合には、コンピュータから出力される画像情報であるデジタル電気信号を光信号に変換し、この光信号に対応する光を感光体表面に照射することによって、感光体表面に対して画像情報に応じた露光を施す。また複写機のように、原稿画像から読取られた画像情報を使用して画像を形成する場合には、原稿画像の画像情報を光信号として読取り、デジタル電気信号に変換した後、再度光信号に変換し、この光信号に対応する光を感光体表面に照射することによって、感光体表面に対して画像情報に応じた露光を施す。

デジタルの電子写真装置において、デジタル画像情報である光信号に対応する光として感光体表面に照射される光には、主としてレーザ光やLED光が用いられている。そのうち、最もよく使用されている光は、波長780nmの近赤外光や波長660nmの赤色光などの長波長域の光である。したがって、デジタルの電子写真装置に使用される感光体に第一に要求されることは、これらの長波長域の光に対して感度を有することである。

感光体の感光波長域は、前述のように電荷発生物質を適当に選択することによって自在に選択することができる。前述の近赤外光や赤色光などの長波長域の光に感度を示す電荷発生物質としては、これまでに多種多様な材料が検討されている。その中でもフタロシアニン化合物は、合成が比較的容易であり、また長波長光に感度を示すものが多いことから、幅広く検討され、実用に供されている。

たとえば、オキソチタニウムフタロシアニンを用いた感光体（特公平5-55860号公報参照）、 β 型インジウムフタロシアニンを用いた感光体（特開昭5

9-155851号公報参照)、X型無金属フタロシアニンを用いた感光体(特開平2-233769号公報参照)およびオキソバナジウムフタロシアニンを用いた感光体(特開昭61-28557号公報参照)が提案されている。

また最近では、特定の結晶型を有するオキソチタニウムフタロシアニンが長波長域の光に対して特に高い感度を示すことが見出され、これらを用いた感光体が提案されている。たとえば、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に最大回折ピークを示し、 7.4° 、 9.7° および 24.2° に回折ピークを示す結晶型を有するオキソチタニウムフタロシアニン(特公平7-91486号公報参照)、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.5° 、 9.7° 、 11.7° 、 15.0° 、 23.5° 、 24.1° および 27.3° に主要な回折ピークを示す結晶型を有するオキソチタニウムフタロシアニン(特許第2700859号公報参照)またはブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.0° 、 14.2° 、 23.9° および 27.1° に主要な回折ピークを示す結晶型を有するオキソチタニウムフタロシアニン(特開平3-128973号公報参照)などを用いた感光体がある。

また、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.3° 、 9.4° 、 9.6° 、 11.6° 、 13.3° 、 17.9° 、 24.1° および 27.2° に主要な回折ピークを示し、そのうち 9.4° の回折ピークと 9.6° の回折ピークとが重なった回折ピーク束が最大強度を示し、かつ 27.2° の回折ピークが2番目に高い強度を示す結晶型を有するオキソチタニウムフタロシアニンを用いた感光体は、長波長域の光に対して特に高感度であり、かつ繰返し使用における特性の安定性が良好であることが知られている(特開2000-129155号公報参照)。

また、二種以上のフタロシアニン化合物を用いた感光体も提案されている。たとえば、オキソチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとを含有し、かつCuK α 特性X線(波長: 1.541 \AA)に対するX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.0° 、 9.0° 、 14.1° 、 18.0° 、 23.7° および 27.3° に回折ピークを有するフタロシ

アニン組成物を用いた感光体（特開 2 0 0 0 - 3 1 3 8 1 9 号公報参照）、オキシチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニンとから成るフタロシアニン混合結晶を用いた感光体（特開平 4 - 3 7 2 6 6 3 号公報参照）などがある。

一方、電子写真装置には、小型化および画像形成速度の高速化も要求されるようになってきている。複写機、プリンタおよびファクシミリ装置などの電子写真装置では、円筒状または円柱状の導電性支持体の外周面上に感光層を設けた感光体が一般に用いられており、電子写真装置の小型化のためには、感光体の小径化が必要である。しかしながら、径の小さい感光体では、露光位置から現像位置までの距離が短いので、画像形成速度を高速化するために高速で電子写真プロセスを行うと、露光から現像までの時間が短くなり、以下のような問題が生じる。たとえば、応答性の低い感光体、すなわち露光後の表面電位の減衰速度が遅い感光体を用いると、露光によって消去されるべき部分の表面電位が十分に減衰していない状態で現像されることになる。このため、正規現像の場合には、画像の白地となるべき部分にトナーが付着する地汚れと呼ばれる現象が発生し、反転現像の場合には、画像濃度が低下する。したがって、電子写真装置の小型化と画像形成速度の高速化とを両立させるためには、応答性の高い感光体が求められる。

前述の特公平 7 - 9 1 4 8 6 号公報、特許第 2 7 0 0 8 5 9 号公報、特開平 3 - 1 2 8 9 7 3 号公報および特開 2 0 0 0 - 1 2 9 1 5 5 号公報、特公平 5 - 5 5 8 6 0 号公報、特開昭 5 9 - 1 5 5 8 5 1 号公報、特開昭 6 1 - 2 8 5 5 7 号公報、特開平 2 - 2 3 3 7 6 9 号公報、特開 2 0 0 0 - 3 1 3 8 1 9 号公報および特開平 4 - 3 7 2 6 6 3 号公報に記載の感光体に用いられているフタロシアニン化合物は、高い電荷発生能力と高い電荷注入効率とを有するので、これらの公報に記載の感光体は、ある程度の応答性を有する。しかしながら、これらの感光体では、電荷発生物質であるフタロシアニン化合物と電荷輸送物質との組合せが適切でないので、十分な応答性は得られていない。特に、温度が低くかつ湿度の低い環境（以下、このような環境を「低温低湿環境」と称する）下では、十分な応答性を得ることができず、これらの感光体を小径化し、高速の電子写真プロセ

スで用いた場合には、地汚れや画像濃度の低下が発生する。したがって、これらの感光体を小径化して用いる場合には、電子写真プロセスの速度を抑える必要があり、電子写真装置の画像形成速度を高速化することはできない。すなわち、これらの感光体を用いた場合、電子写真装置の小型化と画像形成速度の高速化とを両立させることはできない。

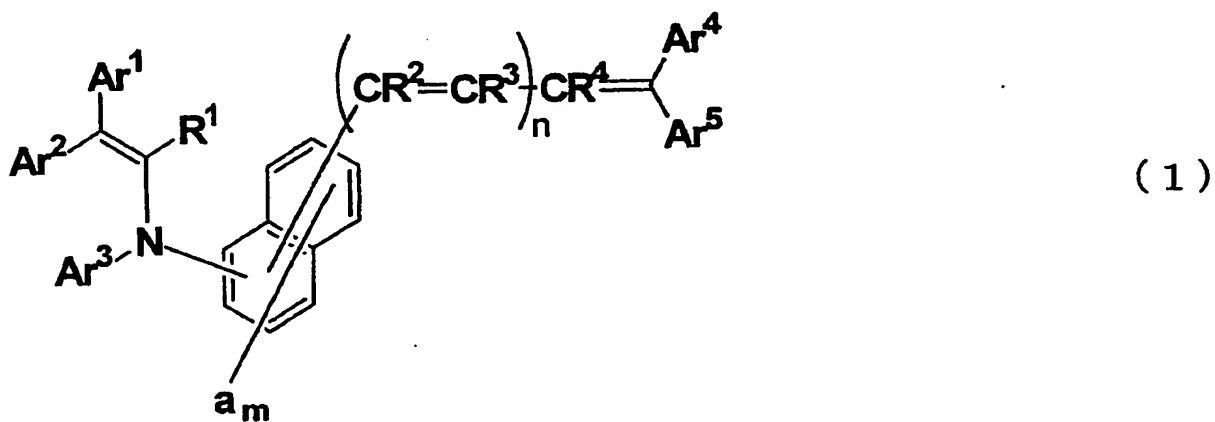
【発明の開示】

本発明の目的は、特定の電荷発生物質と特定の電荷輸送物質とを組合せることによって、低温低湿環境下においても高い応答性を示し、電子写真装置の小型化と画像形成速度の高速化とを両立させることのできる電子写真感光体、ならびにこれを用いる電子写真画像形成方法および電子写真装置を提供することである。

本発明は、導電性材料から成る導電性支持体と、

前記導電性支持体上に設けられ、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角 2θ (誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.2° に回折ピークを示す結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンおよび下記一般式(1)で示されるエナミン化合物を含有する感光層とを有することを特徴とする電子写真感光体である。

【化1】



(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。 Ar^3 は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 Ar^4 および Ar^5 は、それぞれ

水素原子、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、 Ar^4 および Ar^5 が共に水素原子になることはない。 Ar^4 および Ar^5 は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造を形成してもよい。 a は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 m は1～6の整数を示す。 m が2以上のとき、複数の a は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す。 n は0～3の整数を示し、 n が2または3のとき、複数の R^2 は同一でも異なってもよく、複数の R^3 は同一でも異なってもよい。ただし、 n が0のとき、 Ar^3 は置換基を有してもよい複素環基を示す。)

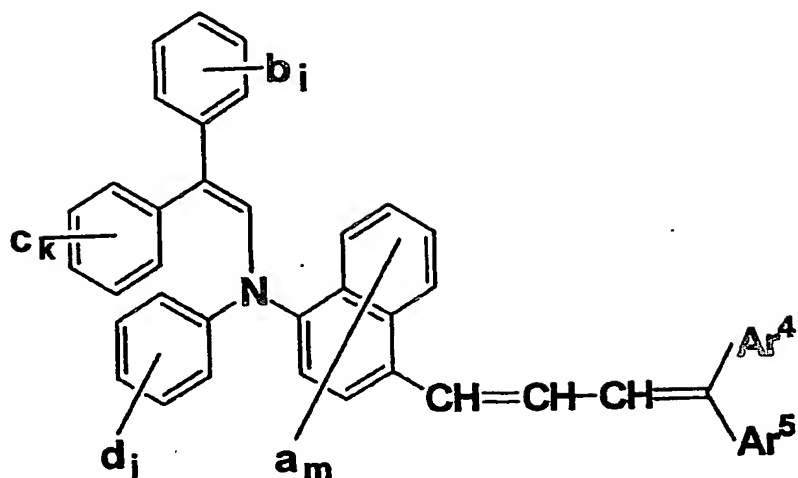
本発明に従えば、電子写真感光体は導電性支持体と感光層とを有し、感光層には、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角 2θ （誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） 27.2° に回折ピークを示す特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンが電荷発生物質として含有され、前記一般式（1）で示されるエナミン化合物が電荷輸送物質として含有される。このことによって、低温低湿環境下においても高い応答性を示す電子写真感光体を得ることができる。本発明の電子写真感光体が低温低湿環境下においても高い応答性を示すのは、電荷発生物質として含有される前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンと電荷輸送物質として含有される前記一般式（1）で示されるエナミン化合物との組合せが好適であることによると推察される。すなわち、前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、高い電荷発生能力と高い電荷注入効率とを有する電荷発生物質であるので、光を吸収することによって多量の電荷を発生させるとともに、発生させた電荷をその内部に蓄積することなく電荷輸送物質に効率よく注

入する。また前記一般式（１）で示されるエナミン化合物は、高い電荷輸送能力を有する電荷輸送物質であるので、光吸収によって前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンで発生する電荷は、前記一般式（１）で示されるエナミン化合物に効率的に注入され、感光層表面に円滑に輸送される。したがって、前述のように、前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンと前記一般式（１）で示されるエナミン化合物とを組合せて感光層に含有させることによって、低温低湿環境下においても高い応答性を示す電子写真感光体を得ることができる。

このように、本発明の電子写真感光体は、低温低湿環境下においても高い応答性を示すので、小型化され、高速の電子写真プロセスで用いられた場合であっても、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することができる。すなわち、本発明の電子写真感光体を小型化して用いる場合には、電子写真プロセスの速度を抑える必要はないので、電子写真装置の画像形成速度を高速化することができる。したがって、本発明の電子写真感光体を用いることによって、電子写真装置の小型化と画像形成速度の高速化とを両立させることができ、小型で画像形成速度が速く、かつ低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる信頼性の高い電子写真装置を実現することができる。

また本発明は、前記一般式（１）で示されるエナミン化合物は、下記一般式（２）で示されるエナミン化合物であることを特徴とする。

【化 2】



(2)

(式中、 b 、 c および d は、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 i 、 k および j は、それぞれ1～5の整数を示す。 i が2以上のとき、複数の b は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。また k が2以上のとき、複数の c は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。また j が2以上のとき、複数の d は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 Ar^4 、 Ar^5 、 a および m は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

本発明に従えば、感光層には、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物の中でも、特に高い電荷輸送能力を有する前記一般式(2)で示されるエナミン化合物が含有されるので、さらに高い応答性を示す電子写真感光体を得ることができる。このような電子写真感光体を用いることによって、電子写真装置の画像形成速度をさらに高速化することができる。また、前記一般式(2)で示されるエナミン化合物は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物の中でも、合成が比較的容易で収率が高く、安価に製造することができるので、前述のように高い応答性を示す前記本発明の電子写真感光体を低い製造原価で製造することができる。

また本発明は、前記オキシチタニウムフタロシアニンは、

X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ （誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） 7.3° 、 9.4° 、 9.6° 、 11.6° 、 13.3° 、 17.9° 、 24.1° および 27.2° に主要な回折ピークを示し、前記回折ピークのうち、 9.4° の回折ピークと 9.6° の回折ピークとが重なった回折ピーク束が最大強度を示し、かつ 27.2° の回折ピークが2番目に高い強度を示す結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンであることを特徴とする。

本発明に従えば、感光層には、後述する図2に示すX線回折スペクトルを与える特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンが含有される。前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、近赤外光や赤色光などの長波長域の光に対して特に高い感度を示すので、半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に最適な感光波長域を有する電子写真感光体を得ることができる。また、前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、結晶型が安定であり、他の結晶型への転移が起こりにくいので、繰返し使用された場合であっても応答性の低下が小さく、繰返し使用における特性安定性に優れる電子写真感光体を得ることができる。

また本発明は、前記オキシチタニウムフタロシアニンは、

X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ （誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） 9.5° 、 9.7° 、 11.7° 、 15.0° 、 23.5° 、 24.1° および 27.3° に主要な回折ピークを示す結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンであることを特徴とする。

本発明に従えば、感光層には、後述する図3に示すX線回折スペクトルを与える特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンが含有される。前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、近赤外光や赤色光などの長波長域の光に対して特に高い感度を示すので、半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に最適な感光波長域を有する電子写真感光体を得ることができる。また、前記特

定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、結晶型が安定であり、他の結晶型への転移が起こりにくいので、繰返し使用された場合であっても応答性の低下が小さく、繰返し使用における特性安定性に優れる電子写真感光体を得ることができる。

また本発明は、前記オキシチタニウムフタロシアニンは、

X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ （誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） 9.0° 、 14.2° 、 23.9° および 27.1° に主要な回折ピークを示す結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンであることを特徴とする。

本発明に従えば、感光層には、後述する図4に示すX線回折スペクトルを与える特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンが含有される。前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、近赤外光や赤色光などの長波長域の光に対して特に高い感度を示すので、半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に最適な感光波長域を有する電子写真感光体を得ることができる。また、前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、結晶型が安定であり、他の結晶型への転移が起こりにくいので、繰返し使用された場合であっても応答性の低下が小さく、繰返し使用における特性安定性に優れる電子写真感光体を得ることができる。

本発明は、導電性材料から成る導電性支持体と、

前記導電性支持体上に設けられ、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニンおよび前記一般式（1）で示されるエナミン化合物を含有する感光層とを有することを特徴とする電子写真感光体である。

本発明に従えば、電子写真感光体は導電性支持体と感光層とを有し、感光層には、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニン、すなわちオキシチタニウムフタロシアニンおよびオキシチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンが電荷発生物質として含有され、前記一般式（1）で示されるエナミン化合物が電荷輸送物質として含有される。このことによって、低温低湿環境下においても高い応答性を示す電子写真感光体を得ることができる。

本発明の電子写真感光体が低温低湿環境下においても高い応答性を示すのは、電荷発生物質として含有されるオキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニンと、電荷輸送物質として含有される前記一般式（１）で示されるエナミン化合物との組合せが好適であることによると推察される。すなわち、オキシチタニウムフタロシアニンを含む金属フタロシアニンは、高い電荷発生能力と高い電荷注入効率とを有する電荷発生物質であるので、光を吸収することによって多量の電荷を発生させるとともに、発生させた電荷をその内部に蓄積することなく電荷輸送物質に効率よく注入する。また前記一般式（１）で示されるエナミン化合物は、高い電荷輸送能力を有する電荷輸送物質であるので、光吸収によってオキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニンで発生する電荷は、前記一般式（１）で示されるエナミン化合物に効率的に注入され、感光層表面に円滑に輸送される。したがって、前述のように、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニンと、前記一般式（１）で示されるエナミン化合物とを組合せて感光層に含有させることによって、低温低湿環境下においても高い応答性を示す電子写真感光体を得ることができる。

また、前述のように、本発明の電子写真感光体に設けられる感光層には、電荷発生物質として、オキシチタニウムフタロシアニンとオキシチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとが含有される。したがって、オキシチタニウムフタロシアニンとオキシチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの比率を変化させることによって、電子写真感光体の感光波長域を容易に変化させることができるので、所望の感光波長域を有する電子写真感光体を容易に得ることができる。

また本発明は、前記金属フタロシアニンは、オキシチタニウムフタロシアニンとオキシチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの混晶であることを特徴とする。

本発明に従えば、感光層には、電荷発生物質として、オキシチタニウムフタロシアニンとオキシチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの混晶が含有される。オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシ

アニンを混晶の形態にすることによって、結晶型の安定性を向上させることができるので、繰返し使用された場合の応答性の低下を抑え、繰返し使用における特性安定性に優れる電子写真感光体を得ることができる。また、オキソチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニンを混晶の形態にすることによって、分散性も向上させることができるので、塗工によって感光層を形成する際に、塗工液の経時安定性を向上させ、電子写真感光体の品質安定性および生産性を向上させることができる。

また本発明は、前記混晶は、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶であることを特徴とする。

本発明に従えば、感光層には、電荷発生物質として、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶が含有される。オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶は、近赤外光や赤色光などの長波長域の光に対して特に高い感度を示すので、半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に好適な感光波長域を有する電子写真感光体を得ることができる。

また本発明は、前記混晶は、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンとの混晶であることを特徴とする。

本発明に従えば、感光層には、電荷発生物質として、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンとの混晶が含有される。オキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンとの混晶は、近赤外光や赤色光などの長波長域の光に対して特に高い感度を示すので、半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に好適な感光波長域を有する電子写真感光体を得ることができる。

また本発明は、導電性材料から成る導電性支持体と、

前記導電性支持体上に設けられ、無金属フタロシアニンおよび前記一般式

(1) で示されるエナミン化合物を含有する感光層とを有することを特徴とする電子写真感光体である。

本発明に従えば、電子写真感光体は導電性支持体と感光層とを有し、感光層に

は、無金属フタロシアニンが電荷発生物質として含有され、前記一般式（１）で示されるエナミン化合物が電荷輸送物質として含有される。このことによって、低温低湿環境下においても高い応答性を示す電子写真感光体を得ることができる。

本発明の電子写真感光体が低温低湿環境下においても高い応答性を示すのは、電荷発生物質として含有される無金属フタロシアニンと、電荷輸送物質として含有される前記一般式（１）で示されるエナミン化合物との組合せが好適であることによると推察される。すなわち、無金属フタロシアニンは、高い電荷発生能力と高い電荷注入効率とを有する電荷発生物質であるので、光を吸収することによって多量の電荷を発生させるとともに、発生させた電荷をその内部に蓄積することなく電荷輸送物質に効率よく注入する。また前記一般式（１）で示されるエナミン化合物は、高い電荷輸送能力を有する電荷輸送物質であるので、光吸収によって無金属フタロシアニンで発生する電荷は、前記一般式（１）で示されるエナミン化合物に効率的に注入され、感光層表面に円滑に輸送される。したがって、前述のように無金属フタロシアニンと前記一般式（１）で示されるエナミン化合物とを組合せて感光層に含有させることによって、低温低湿環境下においても高い応答性を示す電子写真感光体を得ることができる。

このように、本発明の電子写真感光体は、低温低湿環境下においても高い応答性を示すので、小型化され、高速の電子写真プロセスで用いられた場合であっても、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することができる。すなわち、本発明の電子写真感光体を小型化して用いる場合には、電子写真プロセスの速度を抑える必要はないので、電子写真装置の画像形成速度を高速化することができる。したがって、本発明の電子写真感光体を用いることによって、電子写真装置の小型化と画像形成速度の高速化とを両立させることができ、小型で画像形成速度が速く、かつ低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる信頼性の高い電子写真装置を実現することができる。

また本発明は、前記無金属フタロシアニンは、X型無金属フタロシアニンであることを特徴とする。

本発明に従えば、感光層には、電荷発生物質として、X型無金属フタロシアニンが含有される。X型無金属フタロシアニンは、近赤外光や赤色光などの長波長域の光に対して特に高い感度を示すので、半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に好適な感光波長域を有する電子写真感光体を得ることができる。

また本発明は、前記感光層は、さらに金属フタロシアニンを含有することを特徴とする。

本発明に従えば、感光層には、電荷発生物質として、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとが含有される。したがって、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとの比率を変化させることによって、電子写真感光体の感光波長域を容易に変化させることができるので、所望の感光波長域を有する電子写真感光体を容易に得ることができる。

また本発明は、前記無金属フタロシアニンおよび前記金属フタロシアニンは、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとの混晶であることを特徴とする。

本発明に従えば、感光層には、電荷発生物質として、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとの混晶が含有される。無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンを混晶の形態にすることによって、結晶型の安定性を向上させることができるので、繰返し使用された場合の応答性の低下を抑え、繰返し使用における特性安定性に優れる電子写真感光体を得ることができる。また、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンを混晶の形態にすることによって、分散性も向上させることができるので、塗工によって感光層を形成する際に、塗工液の経時安定性を向上させ、電子写真感光体の品質安定性および生産性を向上させることができる。

また本発明は、前記金属フタロシアニンは、オキソチタニウムフタロシアニンであることを特徴とする。

本発明に従えば、感光層には、電荷発生物質として、無金属フタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニンとが含有される。オキソチタニウムフタロシアニンは、近赤外光や赤色光などの長波長域の光に対して特に高い感度を示すので、

半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に好適な感光波長域を有する電子写真感光体を得ることができる。

また本発明は、電子写真感光体の表面を帯電させる工程と、帯電された前記表面に対して露光を施し、静電潜像を形成する工程と、前記静電潜像を現像する工程とを含む電子写真画像形成方法であって、

前記電子写真感光体には、前記本発明の電子写真感光体が用いられることを特徴とする電子写真画像形成方法である。

本発明に従えば、電子写真画像は、前記本発明の電子写真感光体の表面を帯電し、帯電された電子写真感光体の表面に対して露光を施して静電潜像を形成し、形成された静電潜像を現像することによって形成される。前記本発明の電子写真感光体は、前述のように低温低湿環境下においても高い応答性を示すので、本発明の電子写真画像形成方法では、電子写真感光体の表面に対する露光の開始から静電潜像の現像の終了までの時間を短くした場合であっても、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することができる。

また本発明は、前記電子写真感光体の表面に対する露光の開始から前記静電潜像の現像の終了までの時間は、90ミリ秒（90 msec）以下であることを特徴とする。

本発明に従えば、電子写真感光体の表面に対する露光の開始から静電潜像の現像の終了までの時間は、90ミリ秒（90 msec）以下と短いので、高速で画像を形成することが可能である。このように電子写真感光体の表面に対する露光の開始から静電潜像の現像の終了までの時間が短い場合、低温低湿環境下において、電子写真感光体の応答性が低下し、画像品質の低下することがあるけれども、本発明の電子写真画像形成方法では、前述のように低温低湿環境下においても高い応答性を示す前記本発明の電子写真感光体が用いられるので、電子写真感光体の表面に対する露光の開始から静電潜像の現像の終了までの時間が短い場合であっても、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することができる。

また本発明は、前記本発明の電子写真感光体と、
前記電子写真感光体の表面を帯電させる帯電手段と、
帯電された前記表面に対して露光を施す露光手段と、
露光によって形成される静電潜像を現像する現像手段とを備えることを特徴とする電子写真装置である。

本発明に従えば、電子写真装置は、前記本発明の電子写真感光体と、帯電手段と、露光手段と、現像手段とを備える。前記本発明の電子写真感光体は、前述のように低温低湿環境下においても高い応答性を示すので、本発明の電子写真装置では、露光手段による電子写真感光体の表面に対する露光の開始から現像手段による静電潜像の現像の終了までの時間を短くした場合、たとえば電子写真感光体を小型化し、高速で電子写真プロセスを行った場合であっても、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することができる。したがって、小型で画像形成速度が速く、かつ低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる信頼性の高い電子写真装置を実現することが可能である。

また本発明は、前記本発明の電子写真感光体であって装置本体に回転自在に支持される電子写真感光体と、

前記電子写真感光体を回転周速 V_p で回転駆動させる感光体駆動手段と、

前記電子写真感光体の外周面を帯電させる帯電手段と、

帯電された前記外周面に対して露光を施す露光手段と、

露光によって形成される静電潜像を現像する現像手段と、

前記露光手段による露光位置から前記現像手段による現像位置までの前記電子写真感光体の外周面に沿った距離 L を前記回転周速 V_p で除した値 $d (= L / V_p)$ が 90 ミリ秒 (90 msec) 以下になるように、前記感光体駆動手段の動作を制御する制御手段とを備えることを特徴とする電子写真装置である。

本発明に従えば、電子写真装置は、前記本発明の電子写真感光体と、感光体駆動手段と、帯電手段と、露光手段と、現像手段と、制御手段とを備える。感光体駆動手段は、電子写真感光体を回転周速 V_p で回転駆動させる。この感光体駆動

手段の動作は、露光手段による露光位置から現像手段による現像位置までの電子写真感光体の外周面に沿った距離 L を回転周速 V_p で除した値 d ($=L/V_p$) が90ミリ秒 (90 msec) 以下になるように、制御手段によって制御される。前記値 d は、露光手段による電子写真感光体の外周面に対する露光の開始から現像手段による静電潜像の現像の終了までの時間に略一致する。したがって、露光手段による電子写真感光体の外周面に対する露光の開始から現像手段による静電潜像の現像の終了までの時間は短い。すなわち、本発明の電子写真装置では、電子写真プロセスを高速で行うことが可能であるので、画像形成速度の速い電子写真装置を実現することができる。

露光手段による電子写真感光体の外周面に対する露光の開始から現像手段による静電潜像の現像の終了までの時間が短い場合、たとえば前記距離 L の短い小型の電子写真感光体を用いて前記回転周速 V_p を大きくし、高速で電子写真プロセスを行った場合、低温低湿環境下において、電子写真感光体の応答性が低下し、画像品質の低下することがある。

しかしながら、本発明の電子写真装置は、前述のように低温低湿環境下においても高い応答性を示す前記本発明の電子写真感光体を備えるので、露光手段による電子写真感光体の外周面に対する露光の開始から現像手段による静電潜像の現像の終了までの時間が短い場合であっても、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することができる。したがって、前述のように、前記本発明の電子写真感光体を備え、感光体駆動手段の動作を前記値 d が90 msec以下になるように制御することによって、画像形成速度が速く、かつ低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる信頼性の高い電子写真装置を実現することができる。

また本発明は、前記電子写真感光体は、円筒状または円柱状の形状を有し、前記電子写真感光体の直径は、24 mm以上40 mm以下であることを特徴とする。

本発明に従えば、電子写真装置に備わる電子写真感光体は、円筒状または円柱状の形状を有し、直径が24 mm以上40 mm以下であって小型であるので、電

子写真装置を小型化することができる。したがって、小型で画像形成速度が速く、かつ低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる信頼性の高い電子写真装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

本発明の目的、特色、および利点は、下記の詳細な説明と図面とからより明確になるであろう。

図 1 A は、本発明の実施の第 1 の形態である電子写真感光体 1 の構成を簡略化して示す斜視図である。図 1 B は、電子写真感光体 1 の構成を簡略化して示す部分断面図である。

図 2 は、本発明によるオキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折スペクトルを示す図である。

図 3 は、本発明によるオキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折スペクトルを示す図である。

図 4 は、本発明によるオキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折スペクトルを示す図である。

図 5 は、本発明の実施の第 2 の形態である電子写真感光体 2 の構成を簡略化して示す概略断面図である。

図 6 は、本発明の実施の第 3 の形態である電子写真感光体 3 の構成を簡略化して示す部分断面図である。

図 7 は、本発明の実施の第 4 の形態である電子写真装置 100 の構成を簡略化して示す側面配置図である。

図 8 は、製造例 1 - 3 の生成物の ^1H -NMR スペクトルを示す図である。

図 9 は、図 8 に示すスペクトルの 6 ppm ~ 9 ppm を拡大して示す図である。

図 10 は、製造例 1 - 3 の生成物の通常測定による ^{13}C -NMR スペクトルを示す図である。

図 11 は、図 10 に示すスペクトルの 110 ppm ~ 160 ppm を拡大して示す図である。

図 12 は、製造例 1 - 3 の生成物の DEPT 135 測定による ^{13}C -NMR

スペクトルを示す図である。

図 1 3 は、図 1 2 に示すスペクトルの 1 1 0 p p m ~ 1 6 0 p p m を拡大して示す図である。

図 1 4 は、製造例 2 の生成物の ^1H -NMR スペクトルを示す図である。

図 1 5 は、図 1 4 に示すスペクトルの 6 p p m ~ 9 p p m を拡大して示す図である。

図 1 6 は、製造例 2 の生成物の通常測定による ^{13}C -NMR スペクトルを示す図である。

図 1 7 は、図 1 6 に示すスペクトルの 1 1 0 p p m ~ 1 6 0 p p m を拡大して示す図である。

図 1 8 は、製造例 2 の生成物の DEPT 135 測定による ^{13}C -NMR スペクトルを示す図である。

図 1 9 は、図 1 8 に示すスペクトルの 1 1 0 p p m ~ 1 6 0 p p m を拡大して示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

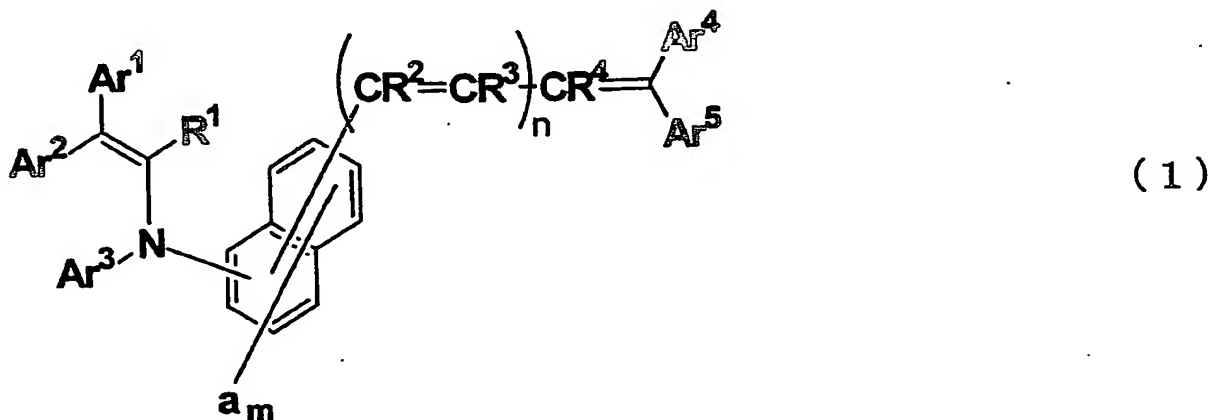
以下図面を参考にして本発明の好適な実施例を詳細に説明する。

図 1 A は、本発明の実施の第 1 の形態である電子写真感光体 1 の構成を簡略化して示す斜視図である。図 1 B は、電子写真感光体 1 の構成を簡略化して示す部分断面図である。電子写真感光体 1 (以下、単に「感光体」とも称する) は、導電性材料から成る円筒状の導電性支持体 1 1 と、導電性支持体 1 1 の外周面上に設けられる感光層 1 4 とを含んで構成される。感光層 1 4 は、光を吸収することによって電荷を発生させる電荷発生物質 1 2 を含有する電荷発生層 1 5 と、電荷発生物質 1 2 で発生した電荷を受入れ、これを輸送する能力を有する電荷輸送物質 1 3 および電荷輸送物質 1 3 を結着させる結着性樹脂 1 7 を含有する電荷輸送層 1 6 とが、導電性支持体 1 1 の外周面上にこの順序で積層されて成る積層型の感光層である。すなわち、感光体 1 は、積層型感光体である。

感光層 1 4 は、電荷発生物質 1 2 として、X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.2° に回折ピークを示す結晶型を有

するオキソチタニウムフタロシアニン、オキソチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニン、または無金属フタロシアニンを含有し、電荷輸送物質 13 として、下記一般式 (1) で示されるエナミン化合物を含有する。

【化 3】



前記一般式 (1) において、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。 Ar^3 は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 Ar^4 および Ar^5 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、 Ar^4 および Ar^5 が共に水素原子になることはない。 Ar^4 および Ar^5 は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造を形成してもよい。

また前記一般式 (1) において、 a は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 m は 1 ～ 6 の整数を示す。 m が 2 以上のとき、複数の a は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

また前記一般式 (1) において、 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子、

置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す。nは0～3の整数を示し、nが2または3のとき、複数の R^2 は同一でも異なってもよく、複数の R^3 は同一でも異なってもよい。

ただし、前記一般式(1)において、nが0のとき、 Ar^3 は置換基を有してもよい複素環基を示す。

このように、感光層14には、前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニン、または無金属フタロシアニンが電荷発生物質12として含有され、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物が電荷輸送物質13として含有されるので、低温低湿環境下においても高い応答性を示す電子写真感光体1を得ることができる。

本実施形態の電子写真感光体1が低温低湿環境下においても高い応答性を示すのは、電荷発生物質12として含有される前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニン、または無金属フタロシアニンと、電荷輸送物質13として含有される前記一般式(1)で示されるエナミン化合物との組合せが好適であることによると推察される。すなわち、前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニン、または無金属フタロシアニンは、高い電荷発生能力と高い電荷注入効率とを有する電荷発生物質であるので、光を吸収することによって多量の電荷を発生させるとともに、発生させた電荷をその内部に蓄積することなく電荷輸送物質13に効率よく注入する。また前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、高い電荷輸送能力を有する電荷輸送物質であるので、光吸収によって前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニン、または無金属フタロシアニンで発生する電荷は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物に効率的に注入され、感光層14表面に円滑に輸送される。したがって、前述のように、前記特定の結

晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニン、または無金属フタロシアニンと、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物とを組合せて感光層14に含有させることによって、低温低湿環境下においても高い応答性を示す電子写真感光体1を得ることができる。

このように、本実施形態の電子写真感光体1は、低温低湿環境下においても高い応答性を示すので、小型化され、高速の電子写真プロセスで用いられた場合であっても、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することができる。すなわち、感光体1を小型化して用いる場合には、電子写真プロセスの速度を抑える必要はないので、電子写真装置の画像形成速度を高速化することができる。したがって、感光体1を用いることによって、電子写真装置の小型化と画像形成速度の高速化とを両立させることができ、小型で画像形成速度が速く、かつ低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる信頼性の高い電子写真装置を実現することができる。

なお、本実施形態で用いられるオキシチタニウムフタロシアニンなどの金属フタロシアニンおよび無金属フタロシアニンは、フタロシアニン基に含まれるベンゼン環の水素原子が、クロロもしくはフルオロなどのハロゲン基、ニトロ基、シアノ基またはスルホン酸基などの置換基で置換されていてもよい。また金属フタロシアニンは、中心金属に配位子を有していてもよい。

電荷発生物質12として電荷発生層15に含有される前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンの具体例としては、たとえば、X線回折スペクトルにおいて、

(A-1) 図2に示すように、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.3° 、 9.4° 、 9.6° 、 11.6° 、 13.3° 、 17.9° 、 24.1° および 27.2° に主要な回折ピークを示し、前記回折ピークのうち、 9.4° の回折ピークと 9.6° の回折ピークとが重なった回折ピーク束が最大強度を示し、かつ 27.2° の回折ピークが2番目に高い強度を示す結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニン、

(A-2) 図3に示すように、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.5° 、 9.7° 、 11.7° 、 15.0° 、 23.5° 、 24.1° および 27.3° に主要な回折ピークを示す結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニン、

(A-3) 図4に示すように、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.0° 、 14.2° 、 23.9° および 27.1° に主要な回折ピークを示す結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニン、ならびに

(A-4) ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に最大回折ピークを示し、 7.4° 、 9.7° および 24.2° に回折ピークを示す結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニン、

などを挙げることができる。なお、本明細書において、ブラッグ角 2θ とは、入射X線と回折X線との成す角度のことであり、いわゆる回折角を表す。これらのオキシチタニウムフタロシアニンは、1種が単独で使用されてもよく、また2種以上が混合されて使用されてもよい。

前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、前述のように高い電荷発生能力と高い電荷注入効率とを有するだけでなく、近赤外光や赤色光などの長波長域の光に対して高い感度を示す。前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンの中でも、図2、図3または図4に示すX線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、近赤外光や赤色光などの長波長域の光に対して特に高い感度を示すので、これらのオキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生物質12に用いることによって、半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に最適な感光波長域を有する電子写真感光体1を得ることができる。また、これらのオキシチタニウムフタロシアニンは、結晶型が安定であり、他の結晶型への転移が起こりにくいので、繰返し使用された場合であっても応答性の低下が小さく、繰返し使用における特性安定性に優れる電子写真感光体1を得ることができる。

前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、他の電荷発生物質と混合されて使用されてもよい。前記特定の結晶型を有するオキシチタニウ

ムフタロシアニンと混合されて使用される他の電荷発生物質としては、前記特定の結晶型とは異なる結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニン、他のフタロシアニン化合物、ならびにクロロダイアンプルーなどのビスアゾ系化合物、ジブromoアンサンスロンなどの多環キノン系化合物、ペリレン系化合物、キナクリドン系化合物およびアズレニウム塩系化合物などを挙げる事ができる。

電荷発生物質 1 2 として、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニンを用いる場合、オキシチタニウムフタロシアニンは、結晶性であることが好ましい。結晶性のオキシチタニウムフタロシアニンとしては、特定の結晶型を有するものが好ましく、具体例としては、たとえば Y 型オキシチタニウムフタロシアニンおよび I 型オキシチタニウムフタロシアニンなどを挙げる事ができる。特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンのうち、特に好ましいものとしては、上述の (A-1) ~ (A-4) のオキシチタニウムフタロシアニンを挙げる事ができる。

オキシチタニウムフタロシアニンと共に電荷発生物質 1 2 に用いられる金属フタロシアニンの具体例としては、たとえばインジウムフタロシアニン類、ガリウムフタロシアニン類、オキソバナジウムフタロシアニン類、銅フタロシアニン類、アルミニウムフタロシアニン類、ゲルマニウムフタロシアニン類、リチウムフタロシアニン類、ナトリウムフタロシアニン類、カリウムフタロシアニン類、ジルコニウムフタロシアニン類、ハフニウムフタロシアニン類、マグネシウムフタロシアニン類、錫フタロシアニン類、亜鉛フタロシアニン類、コバルトフタロシアニン類、ニッケルフタロシアニン類、バリウムフタロシアニン類、ベリリウムフタロシアニン類、カドミウムフタロシアニン類、コバルトフタロシアニン類、鉄フタロシアニン類、シリコンフタロシアニン類、鉛フタロシアニン類、銀フタロシアニン類、金フタロシアニン類、白金フタロシアニン類、ルテニウムフタロシアニン類およびパラジウムフタロシアニン類などを挙げる事ができる。

これらの金属フタロシアニンから選ばれる 1 種または 2 種以上の金属フタロシアニンが、オキシチタニウムフタロシアニンと共に用いられる。前述の金属フタロシアニンの中でも、オキソバナジウムフタロシアニン、クロロアルミニウムフ

タロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、ジクロロゲルマニウムフタロシアニン、ヒドロキシアルミニウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、ヒドロキシインジウムフタロシアニンおよびジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニンなどが好適に用いられる。

このように、電荷発生物質 12 に、オキソチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニン、すなわちオキソチタニウムフタロシアニンと前述のオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとを用いた場合、オキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの比率を変化させることによって、感光体 1 の感光波長域を容易に変化させることができる。したがって、所望の感光波長域を有する感光体 1 を容易に得ることができる。

オキソチタニウムフタロシアニンと前述のオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとは、種々の形態で用いることができ、たとえば

(I) 特開平 9-73182 号公報に開示の無金属フタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニンとの混合物と同様に、オキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとが単に物理的に混合された混合物、

(I I) 特開平 2-84661 号公報および特開平 2-170166 号公報に開示の中心物質の異なるフタロシアニン化合物の混晶のようなオキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの混晶、または

(I I I) 特開平 10-90926 号公報に開示の X 型無金属フタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニンとの混合凝集体と同様のオキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの混合凝集体、などとして用いることができる。

なお、本明細書において、混晶とは、二種以上の化合物が分子レベルで混合されたもののことであり、前述のオキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの混晶は、

(I I - a) 特開平 4 - 3 7 2 6 6 3 号公報に開示のオキソチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶、特開平 4 - 3 5 1 6 7 3 号公報に開示のオキソチタニウムフタロシアニンとヒドロキシメタルフタロシアニンとからなるフタロシアニン混合結晶などの混合結晶、

(I I - b) 特開 2 0 0 2 - 2 3 3 9 6 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 4 4 3 2 1 号、公報特開 2 0 0 3 - 1 0 7 7 6 3 号公報、特開 2 0 0 0 - 3 1 3 8 1 9 号公報、特開平 2 - 2 7 2 0 6 7 号公報、特開平 1 - 1 4 2 6 5 8 号公報および特開平 1 - 1 4 2 6 5 9 号公報に開示のフタロシアニン組成物と同様に、オキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとを含有する組成物のいずれをも含む。

前述のように、オキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとは、種々の形態で用いることができるけれども、混晶の形態で用いられることが好ましい。オキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとを混晶の形態で用いることによって、結晶型の安定性を向上させることができるので、繰返し使用された場合の応答性の低下を抑え、繰返し使用における特性安定性に優れる感光体 1 を得ることができる。また、分散性も向上させることができるので、塗工によって感光層 1 4 を形成する際に、塗工液の経時安定性を向上させ、感光体 1 の品質安定性および生産性を向上させることができる。

オキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの混晶の具体例としては、たとえばオキソチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとの混晶、およびオキソチタニウムフタロシアニンとハロゲン化インジウムフタロシアニンとの混晶などを挙げることができる。

オキソチタニウムフタロシアニンとハロゲン化ガリウムフタロシアニンとの混晶のうち、好ましいものとしては、X線回折スペクトルにおいて、

(B - 1) ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.2° に最も強い回

折ピークを示すもの、

(B-2) ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 8.9° および 27.0° に強い回折ピークを示すもの、

(B-3) ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.3° 、 10.6° 、 13.3° 、 15.1° および 26.3° に強い回折ピークを示すもの、

(B-4) ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.4° 、 11.1° 、 17.9° 、 20.1° 、 26.6° および 29.2° に強い回折ピークを示すもの、

(B-5) ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.5° 、 16.7° 、 22.1° 、 24.7° 、 25.6° および 28.6° に強い回折ピークを示すもの、ならびに

(B-6) ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.6° 、 16.7° 、 22.5° 、 24.2° 、 25.3° および 28.6° に強い回折ピークを示すものなどを挙げることができる。

また、オキソチタニウムフタロシアニンとハロゲン化インジウムフタロシアニンとの混晶のうち、好ましいものとしては、X線回折スペクトルにおいて、

(C-1) ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.6° 、 16.4° 、 22.4° 、 25.5° および 28.6° に強い回折ピークを示すもの、

(C-2) ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.6° 、 10.6° 、 15.2° 、 26.3° および 28.7° に強い回折ピークを示すもの、

(C-3) ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.5° 、 11.1° 、 18.1° 、 20.3° 、 26.7° および 29.2° に強い回折ピークを示すもの、

(C-4) ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.4° 、 15.2° 、 26.4° および 27.4° に強い回折ピークを示すもの、

(C-5) ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.4° 、 16.6° 、 25.3° および 28.2° に強い回折ピークを示すもの、ならびに

(C-6) ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.3° 、 16.7° 、

25. 3° および 27. 8° に強い回折ピークを示すものなどを挙げることができる。

これらの混晶の中でも、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶またはオキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンとの混晶が好適に用いられる。オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶、およびオキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンとの混晶は、近赤外光や赤色光などの長波長域の光に対して特に高い感度を示すので、これらの混晶を電荷発生物質 12 に用いることによって、半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に好適な感光波長域を有する感光体 1 を得ることができる。

電荷発生物質 12 として無金属フタロシアニンを用いる場合無金属フタロシアニンは、結晶性であることが好ましい。結晶性の無金属フタロシアニンとしては、特定の結晶型を有するものが好ましく、具体例としては、たとえば X 型、 α 型、 β 型、 γ 型、 τ 型、 π 型、 τ' 型、 η 型または η' 型の無金属フタロシアニンなどを挙げることができる。これらの無金属フタロシアニンは、1 種が単独で使用されてもよく、また 2 種以上が混合されて使用されてもよい。

前述の無金属フタロシアニンの中でも、X 型無金属フタロシアニンが好適に用いられる。X 型無金属フタロシアニンは、近赤外光や赤色光などの長波長域の光に対して特に高い感度を示すので、X 型無金属フタロシアニンを電荷発生物質 12 に用いることによって、半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に好適な感光波長域を有する感光体 1 を得ることができる。

X 型無金属フタロシアニンのうち、好ましいものとしては、X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.4° 、 9.0° 、 16.5° 、 17.2° 、 22.1° 、 23.8° 、 27.0° および 28.4° に主要な回折ピークを示すものなどを挙げることができる。

無金属フタロシアニンは、金属フタロシアニンと共に電荷発生物質 12 に用い

られることが好ましい。このように、電荷発生物質 1 2 に無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとを用いた場合、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとの比率を変化させることによって、感光体 1 の感光波長域を容易に変化させることができる。したがって、所望の感光波長域を有する感光体 1 を容易に得ることができる。

無金属フタロシアニンと共に用いられる金属フタロシアニンとしては、オキシチタニウムフタロシアニンおよび前述のオキシチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンなどを挙げるることができる。これらの中でも、オキシチタニウムフタロシアニンが好適に用いられる。オキシチタニウムフタロシアニンは、近赤外光や赤色光などの長波長域の光に対して特に高い感度を示すので、無金属フタロシアニンとオキシチタニウムフタロシアニンとを電荷発生物質 1 2 に用いることによって、半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に好適な感光波長域を有する感光体 1 を得ることができる。

無金属フタロシアニンが金属フタロシアニンと共に用いられる場合、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとは、前述のオキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニンと同様に、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとが単に物理的に混合された混合物、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとの混晶、または無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとの混合凝集体などの種々の形態で用いることができる。

また、前述の無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとの混晶は、特開 2002-244321 号公報および特開 2003-107763 号公報に開示の無金属フタロシアニンとオキシチタニウムフタロシアニンとを含有する結晶性フタロシアニン組成物、特開 2002-23396 号公報および特開 2000-313819 号公報に開示の無金属フタロシアニンとオキシチタニウムフタロシアニンとを含有するフタロシアニン組成物、特開平 2-272067 号公報に開示の X 型無金属フタロシアニンとオキシチタニウムフタロシアニンとからなる X 形無金属フタロシアニン組成物、ならびに特開平 1-142658 号公報および特

開平 1-142659 号公報に開示の無金属フタロシアニンと α 型チタニルフタロシアニンとを含有する α 型チタニルフタロシアニン組成物などの組成物を含む。

前述のように、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとは、種々の形態で用いることができるけれども、混晶の形態で用いられることが好ましい。無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとを混晶の形態で用いることによって、前述のオキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとを混晶の形態で用いた場合と同様に、繰返し使用された場合の応答性の低下を抑え、繰返し使用における特性安定性に優れる感光体 1 を得ることができる。また塗工によって感光層 14 を形成する際に、塗工液の経時安定性を向上させ、感光体 1 の品質安定性および生産性を向上させることができる。

無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとの混晶の中でも、無金属フタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニンとの混晶が好適に用いられる。無金属フタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニンとの混晶のうち、好ましいものとしては、

(D-1) 無金属フタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニンとの混晶であって、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.0° 、 9.0° 、 14.1° 、 18.0° 、 23.7° および 27.3° に回折ピークを示すもの、ならびに

(D-2) X型無金属フタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニンとの混晶であって、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.5° 、 9.1° 、 16.7° および 17.3° に強い回折ピークを示すものなどを挙げることができる。

前述の金属フタロシアニンおよび無金属フタロシアニンは、モーザ (Moser) およびトーマス (Thomas) の「フタロシアニン化合物 (Phthalocyanine Compounds)」に記載されている方法などの従来公知の製造方法によって製造することができる。たとえば、オキソチタニウムフタロシアニンは、フタロニトリ

ルと四塩化チタンとを加熱融解するか、または適当な溶剤中で加熱反応させてジクロロチタニウムフタロシアニンを合成した後、加水分解することによって製造することができる。またイソインドリンとチタニウムテトラアルコキシドとを適当な溶剤中で加熱反応させることによって製造することもできる。

特定の結晶型を有する金属フタロシアニンおよび無金属フタロシアニンは、以上のようにして得られる金属フタロシアニンもしくは無金属フタロシアニンを適当な溶剤中で攪拌するか、またはミリング処理することによって製造することができる。

図2に示すX線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、たとえば特開2000-129155号公報に開示の製造方法で製造することができる。また図3に示すX線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、たとえば特許第2700859号公報に開示の製造方法で製造することができる。また図4に示すX線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、たとえば特開平3-128973号公報に開示の製造方法で製造することができる。また前述のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角 2θ （誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） 27.3° に最大回折ピークを示し、 7.4° 、 9.7° および 24.2° に回折ピークを示す結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンは、たとえば特公平7-91486号公報に開示の製造方法で製造することができる。無金属フタロシアニンのうち、前述のX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ （誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） 7.4° 、 9.0° 、 16.5° 、 17.2° 、 22.1° 、 23.8° 、 27.0° および 28.4° に主要な回折ピークを示すX型無金属フタロシアニンは、たとえば特開平2-233769号公報に開示の製造方法などで製造することができる。

前述のオキシチタニウムフタロシアニンとオキシチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの混晶は、たとえば、オキシチタニウムフタロシアニンとオキシチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンを適当な比率で混合して非晶化するか、もしくはオキシチタニウムフタロシアニンおよびオキ

ソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンをそれぞれ非晶化してから適当な比率で混合した後、適当な溶剤で攪拌するか、またはミリング処理することによって製造することができる。非晶化の方法としては、機械的摩砕法またはアシッドペースティング法などが用いられる。機械的摩砕法は、ボールミル、自動乳鉢またはペイントコンディショナなどを用いて、明確なX線回折ピークを示さなくなるまで粉砕する方法である。アシッドペースティング法は、硫酸などの強酸に溶解させ、得られた溶液を水などの貧溶媒に注ぎ込み、粒子化する方法である。たとえば、オキソチタニウムフタロシアニンと、ハロゲン化ガリウムフタロシアニンまたはハロゲン化インジウムフタロシアニンとの混晶は、特開平4-372663号公報に開示の製造方法などで製造することができる。

前述の無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとの混晶は、オキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの混晶と同様の方法で製造することができる。たとえば、前述のオキソチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとの混晶のうち、(D-1)のものは、特開2000-313819号公報に開示の製造方法などで製造することができ、(D-2)のものは、特開平2-272067号公報に開示の製造方法などで製造することができる。

また、前述のオキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの混合凝集体は、たとえばオキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンを硫酸などに溶解させ、析出した固形物を精製するという、通常の湿式法によって製造される。また、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとの混合凝集体も同様にして製造することができる。たとえば、X型無金属フタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニンとの混合凝集体は、特開平10-90926号公報に開示の製造方法などで製造することができる。

前述のオキソチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニンおよび無金属フタロシアニンは、他の電荷発生物質と混合されて使用されてもよい。オキソチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニンまた

は無金属フタロシアニンと混合されて使用される他の電荷発生物質としては、クロロダイアンプルーなどのビスアゾ系化合物、ジプロモアンサンスロンなどの多環キノン系化合物、ペリレン系化合物、キナクリドン系化合物およびアズレニウム塩系化合物などを挙げることができる。

電荷発生層 1 5 の形成方法としては、電荷発生物質 1 2 を導電性支持体 1 1 の外周面上に真空蒸着することによって形成する方法、または結着性樹脂を適当な溶剤に溶解または分散させて得られる結着性樹脂溶液中に、電荷発生物質 1 2 を混合し、分散させて電荷発生層用塗布液を調製し、この塗布液を導電性支持体 1 1 の外周面上に塗布することによって成膜する方法などが用いられる。これらの中でも、後者の方法が好適に用いられる。以下、この方法について説明する。

電荷発生層 1 5 に用いられる結着性樹脂の具体例としては、たとえばメラミン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂およびポリビニルブチラル樹脂、ならびにこれらの樹脂を構成する繰返し単位のうちの 2 種以上を含む共重合体樹脂、たとえば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂およびアクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂などの絶縁性樹脂などを挙げることができる。結着性樹脂は、これらに限定されるものではなく、一般に用いられる樹脂を結着性樹脂として使用することができる。これらの樹脂は、1 種が単独で使用されてもよく、また 2 種以上が混合されて使用されてもよい。

電荷発生層用塗布液の溶剤としては、たとえば塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンおよびシクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチルおよび酢酸ブチルなどのエステル類、テトラヒドロフランおよびジオキサンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素類、ならびに N, N-ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶剤などを挙げることができる。これらの溶剤は、1 種が単独で使用されてもよく、また 2 種以上が混合されて使用されてもよい。

電荷発生物質 1 2 と結着性樹脂との配合比率は、電荷発生物質 1 2 の割合が 10 重量%～99 重量%の範囲にあることが好ましい。電荷発生物質 1 2 の割合が

10重量%未満であると、感度が低下する。電荷発生物質12の割合が99重量%を越えると、電荷発生層15の膜強度が低下するだけでなく、電荷発生物質12の分散性が低下して粗大粒子が増大し、露光によって消去されるべき部分以外の部分の表面電荷が減少して画像欠陥、特に白地にトナーが付着し微小な黒点が形成される黒ポチと呼ばれる画像のかぶりが多くなる。したがって、10重量%~99重量%とした。

電荷発生物質12を結着性樹脂溶液中に混合して分散させる方法としては、ペイントシェーカ、ボールミル、サンドミル、アトライタ、振動ミル、コロイドミルまたは超音波分散機などを用いる一般的な方法を適用することができる。電荷発生層用塗布液の塗布方法としては、浸漬塗布法、スプレー法、ビード法またはノズル法などの一般的な方法を適用することができる。

電荷発生層15の膜厚は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下である。電荷発生層15の膜厚が $0.05\mu\text{m}$ 未満であると、光吸収の効率が低下し、感度が低下する。電荷発生層15の膜厚が $5\mu\text{m}$ を超えると、電荷発生層内部での電荷移動が感光体表面の電荷を消去する過程の律速段階となり、感度が低下する。したがって、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下とした。

電荷発生層15の外周面上に形成される電荷輸送層16には、前述のように、電荷輸送物質13として、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物が含有される。

前記一般式(1)において、 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , a , R^2 , R^3 または R^4 の示すアリール基の具体例としては、たとえばフェニル、ナフチル、ピレニルおよびアントリルなどを挙げることができる。これらのアリール基が有することのできる置換基としては、たとえばメチル、エチル、プロピルおよびトリフルオロメチルなどのアルキル基、2-プロペニルおよびスチリルなどのアルケニル基、メトキシ、エトキシおよびプロポキシなどのアルコキシ基、メチルアミノおよびジメチルアミノなどのアミノ基、フルオロ、クロロおよびブロモなどのハロゲン基、フェニルおよびナフチルなどのアリール基、フェノキシなど

のアリールオキシ基、ならびにチオフェノキシなどのアリールチオ基などを挙げることができる。このような置換基を有するアリール基の具体例としては、たとえばトリル、メトキシフェニル、ピフェニル、テルフェニル、フェノキシフェニル、p-(フェニルチオ)フェニルおよびp-スチリルフェニルなどを挙げることができる。

前記一般式(1)において、 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , R^2 , R^3 または R^4 の示す複素環基の具体例としては、たとえばフリル、チエニル、チアゾリル、ベンゾフリル、ベンゾチオフェニル、ベンゾチアゾリルおよびベンゾオキサゾリルなどを挙げることができる。これらの複素環基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができ、置換基を有する複素環基の具体例としては、たとえばN-メチルインドリルおよびN-エチルカルバゾリルなどを挙げることができる。

前記一般式(1)において、 Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , R^2 , R^3 または R^4 の示すアラルキル基の具体例としては、たとえばベンジルおよび1-ナフチルメチルなどを挙げることができる。これらのアラルキル基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができ、置換基を有するアラルキル基の具体例としては、たとえばp-メトキシベンジルなどを挙げることができる。

前記一般式(1)において、 Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , a , R^1 , R^2 , R^3 または R^4 の示すアルキル基としては、炭素数1~6のものが好ましく、具体例としては、たとえばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピルおよびt-ブチルなどの鎖状アルキル基、ならびにシクロヘキシルおよびシクロペンチルなどのシクロアルキル基などを挙げることができる。これらのアルキル基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができ、置換基を有するアルキル基の具体例としては、たとえばトリフルオロメチルおよびフルオロメチルなどのハロゲン化アルキル基、1-メトキシエチルなどのアルコキシアルキル基、ならびに2-

チエニルメチルなどの複素環基で置換されたアルキル基などを挙げることができる。

前記一般式(1)において、aの示すアルコキシ基としては、炭素数1~4のものが好ましく、具体例としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシおよびイソプロポキシなどを挙げることができる。これらのアルコキシ基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができる。

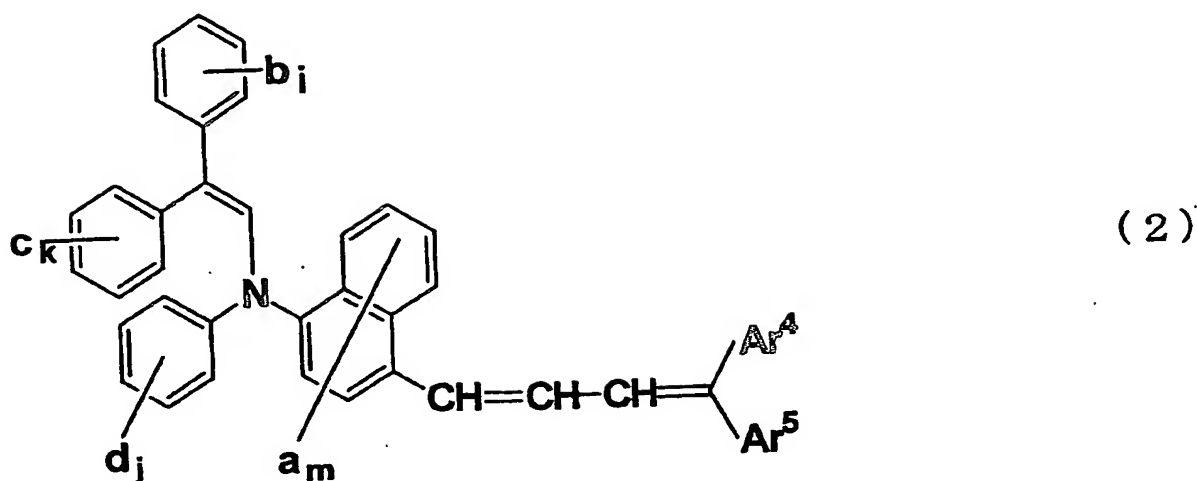
前記一般式(1)において、aの示すジアルキルアミノ基としては、炭素数1~4のアルキル基で置換されたアミノ基が好ましく、具体例としては、たとえばジメチルアミノ、ジエチルアミノおよびジイソプロピルアミノなどを挙げることができる。これらのジアルキルアミノ基が有することのできる置換基としては、前述の Ar^1 などの示すアリール基が有することのできる置換基と同様の置換基を挙げることができる。

前記一般式(1)において、aまたは R^1 の示すハロゲン原子の具体例としては、たとえばフッ素原子および塩素原子などを挙げることができる。

前記一般式(1)において、 Ar^4 と Ar^5 とを結合する原子の具体例としては、たとえば酸素原子、硫黄原子および窒素原子などを挙げることができる。窒素原子は、たとえばイミノ基またはN-アルキルイミノ基などの2価基として Ar^4 と Ar^5 とを結合することができる。 Ar^4 と Ar^5 とを結合する原子団の具体例としては、たとえばメチレン、エチレンおよびメチルメチレンなどのアルキレン基、ビニレンおよびプロペニレンなどのアルケニレン基、オキシメチレン(化学式： $-O-CH_2-$)などのヘテロ原子を含むアルキレン基、ならびにチオビニレン(化学式： $-S-CH=CH-$)などのヘテロ原子を含むアルケニレン基などの2価基などを挙げることができる。

電荷輸送物質13には、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物の中でも、下記一般式(2)で示されるエナミン化合物が好適に用いられる。

【化 4】



前記一般式 (2) において、 b 、 c および d は、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 i 、 k および j は、それぞれ 1～5 の整数を示す。 i が 2 以上のとき、複数の b は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。また k が 2 以上のとき、複数の c は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。また j が 2 以上のとき、複数の d は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。

b 、 c および d の具体例としては、水素原子以外では、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、トリフルオロメチル、フルオロメチルおよび 1-メトキシエチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシおよびイソプロポキシなどのアルコキシ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよびジイソプロピルアミノなどのジアルキルアミノ基、フェニル、トリル、メトキシフェニルおよびナフチルなどのアリール基、ならびにフッ素原子および塩素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。

また前記一般式 (2) において、 Ar^4 、 Ar^5 、 a および m は、前記一般式 (1) において定義したものと同義である。

前記一般式 (2) で示されるエナミン化合物は、前記一般式 (1) で示される

エナミン化合物の中でも、特に高い電荷輸送能力を有するので、前記一般式

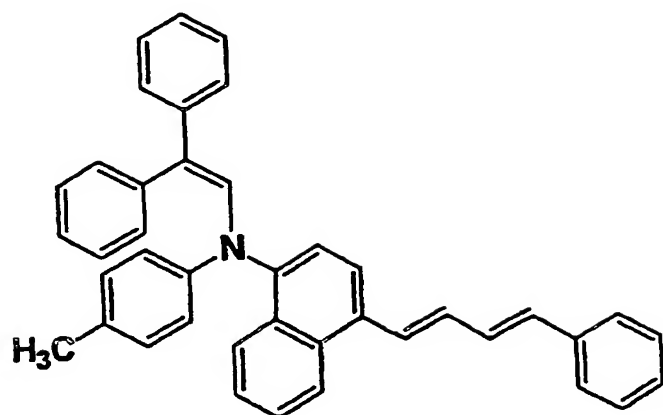
(2) で示されるエナミン化合物を電荷輸送物質 13 に用いることによって、さらに高い応答性を示す電子写真感光体 1 を得ることができる。このような電子写真感光体 1 を用いることによって、電子写真装置の画像形成速度をさらに高速化することができる。また、前記一般式 (2) で示されるエナミン化合物は、前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物の中でも、合成が比較的容易で収率が高く、安価に製造することができるので、前述のように高い応答性を示す電子写真感光体 1 を低い製造原価で製造することができる。

また前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物のうち、特性、原価および生産性などの観点から特に優れた化合物としては、 Ar^1 および Ar^2 が共にフェニル基であるものを挙げることができる。その中でも、 Ar^1 および Ar^2 が共にフェニル基であり、 Ar^3 がフェニル基、トリル基、*p*-メトキシフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基またはチエニル基であり、 Ar^4 および Ar^5 のうちの少なくともいずれか一方がフェニル基、*p*-トリル基、*p*-メトキシフェニル基、ナフチル基、チエニル基またはチアゾリル基であり、 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 が共に水素原子であり、 n が 1 であるものが特に好ましい。

前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物の具体例としては、たとえば以下の表 1～表 32 に示す例示化合物を挙げることができるけれども、前記一般式




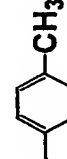
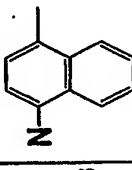



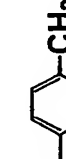
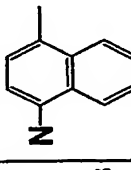
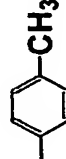


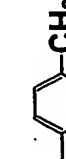
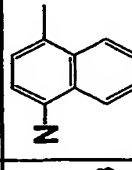
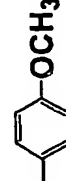


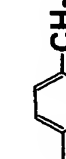
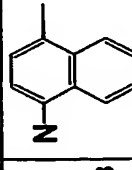




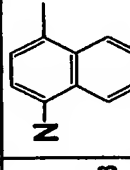
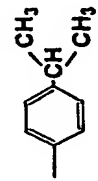


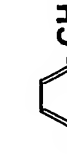
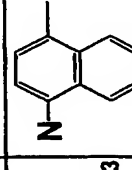
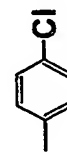


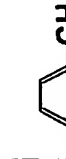
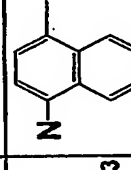
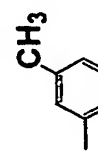
(1) で示されるエナミン化合物は、これに限定されるものではない。なお、表 1～表 32 では、各例示化合物を前記一般式 (1) の各基に対応する基で表している。たとえば、表 1 に示す例示化合物 No. 1 は、下記構造式 (1-1) で示されるエナミン化合物である。ただし、表 1～表 32 において、 Ar^4 および Ar^5 が互いに結合し環構造を形成するものを例示する場合には、 Ar^4 の欄から Ar^5 の欄に渡って、 Ar^4 および Ar^5 の結合する炭素-炭素二重結合と、その炭素-炭素二重結合の炭素原子と共に Ar^4 および Ar^5 が形成する環構造とを合わせて示す。

【化 5】



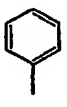
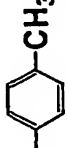
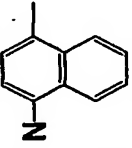
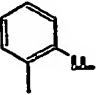


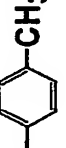
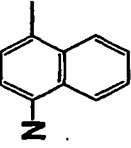


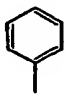
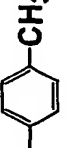
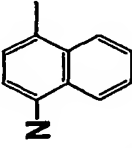
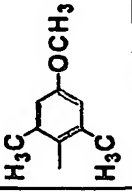


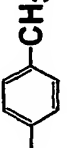
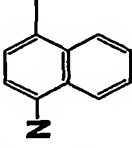
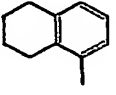
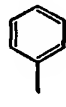
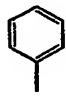
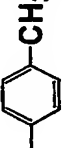
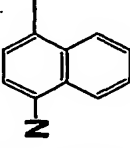
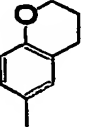
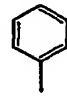
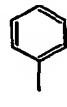
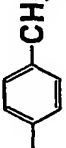
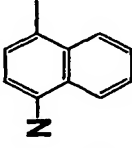
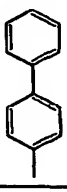


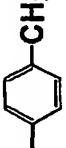
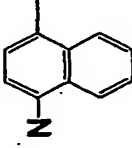
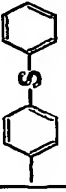


(1-1)




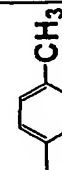
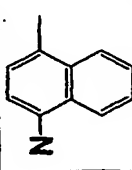



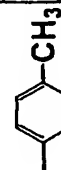
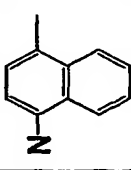
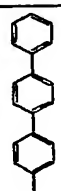


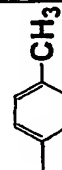
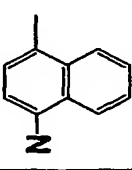
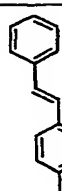


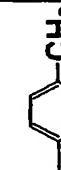
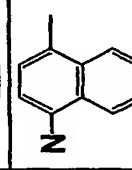
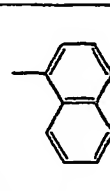


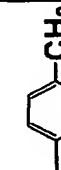
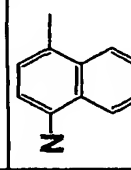
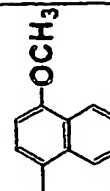


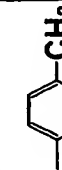
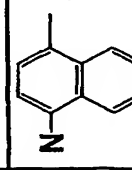
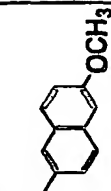


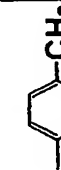
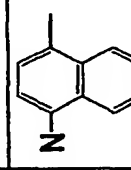
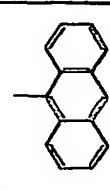
【表 1】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
1			H			1	CH=CH	H	H	
2			H			1	CH=CH	H	H	
3			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
4			H			1	CH=CH	H	H	
5			H			1	CH=CH	H	H	
6			H			1	CH=CH	H	H	
7			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	




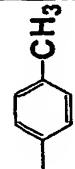
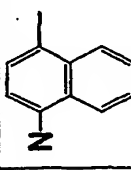
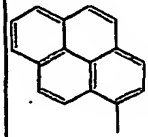


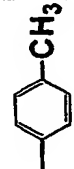
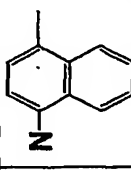



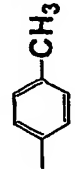
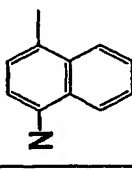



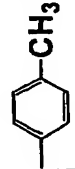
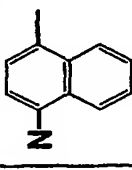



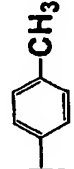
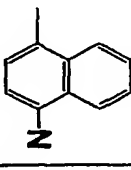
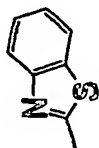


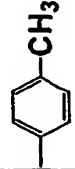
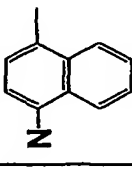
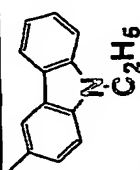


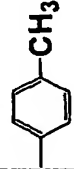
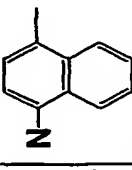


【表 2】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	$-(CR^2=CR^3)_n-$	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
8			H			1	CH=CH	H	H	
9			H			1	CH=CH	H	$=CH_3$	
10			H			1	CH=CH	H	$=CH_3$	
11			H			1	CH=CH	H	H	
12			H			1	CH=CH	H	H	
13			H			1	CH=CH	H	H	
14			H			1	CH=CH	H	H	




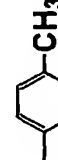
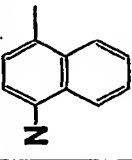
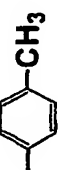
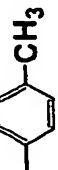


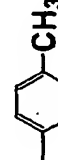
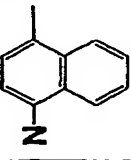
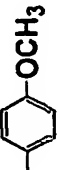
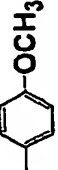


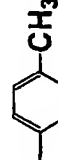
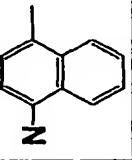

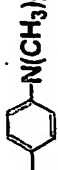


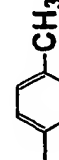
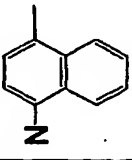




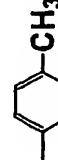
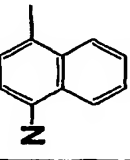




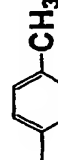
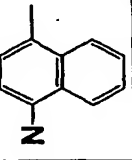
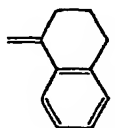


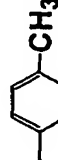
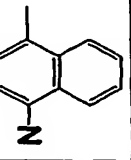
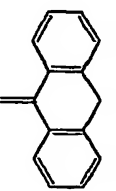
【表 3】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
15			H			1	CH=CH	H	H	
16			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
17			H			1	CH=CH	H	H	
18			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
19			H			1	CH=CH	H	H	
20			H			1	CH=CH	H	H	
21			H			1	CH=CH	H	H	




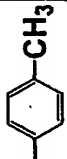
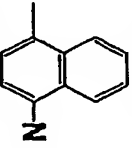
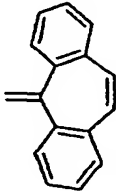
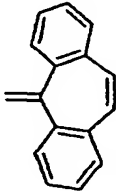


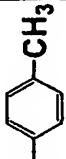
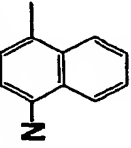
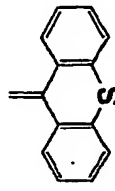
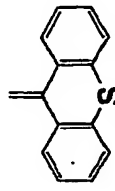


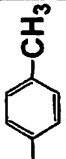
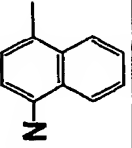
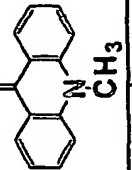
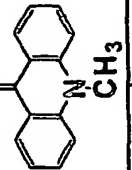


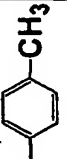
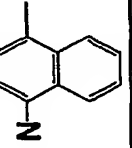



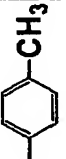
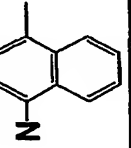




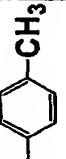
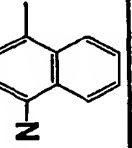
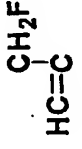



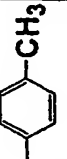
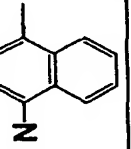
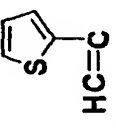

【表 4】

例示 化合物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
22			H			1	CH=CH	H	H	
23			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
24			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
25			H			1	CH=CH	H	H	
26			H			1	CH=CH	H	H	
27			H			1	CH=CH	H	H	
28			H			1	CH=CH	H		

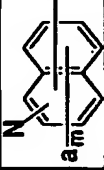


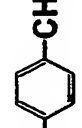
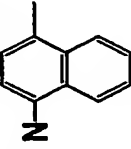
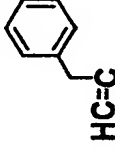



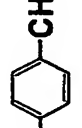
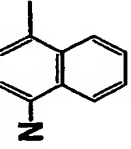




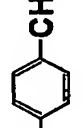
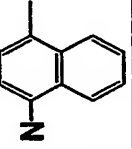





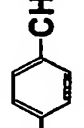
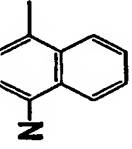




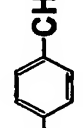
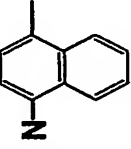

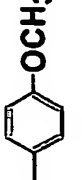


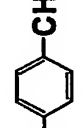
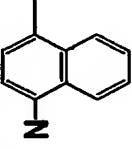

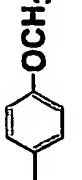


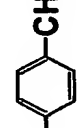
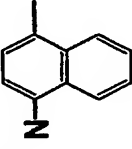


【表 5】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
29			H			1	CH=CH	H		
30			H			1	CH=CH	H		
31			H			1	CH=CH	H		
32			H			1	CH=CH	H		
33			H			1	CH=CH	H		
34			H			1	CH=CH	H		
35			H			1	CH=CH	H		





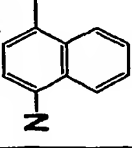
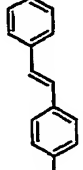



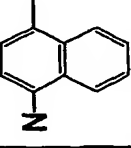
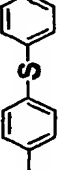



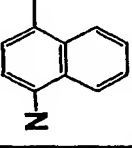
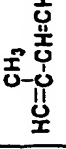




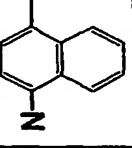
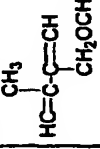




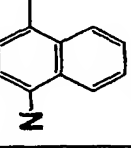




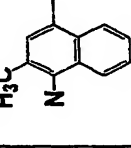




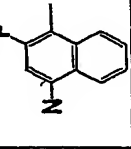

【表 6】

例示 化合物 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
36			H			1	CH=CH	H		
37			H			1	CH=CH	H		
38			H			1	CH=CH	H		
39			H			1	CH=CH	-CH ₃	H	
40			H			1	CH=CH		H	
41			H			1		H	H	
42			H			1		H	H	




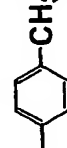
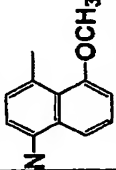



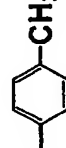
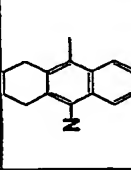



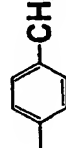
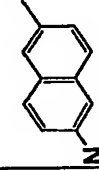



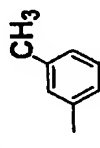
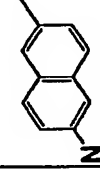



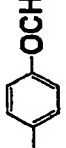
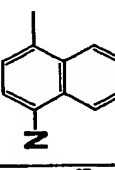



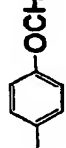
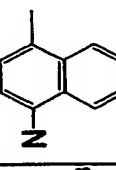
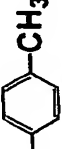


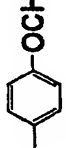
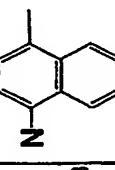
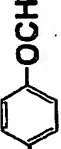
【表 7】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
43			H			1		H	H	
44			H			1		H	H	
45			H			1			H	
46			H			2		H	H	
47			H			2		H	H	
48			H			2		H	-CH ₃	
49			H			2		H	-CH ₃	




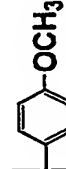
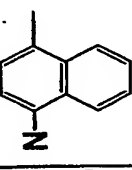




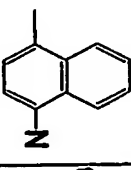



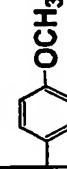
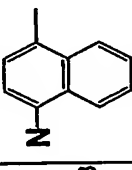
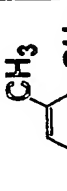


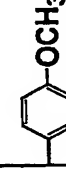
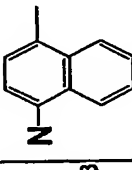
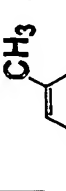


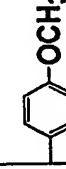
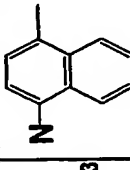
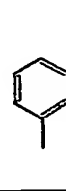


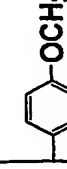
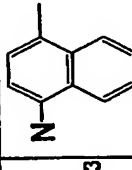
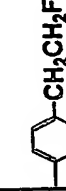


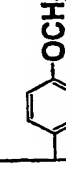
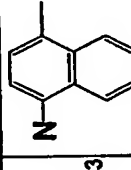
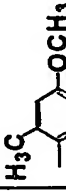
【表 8】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
50			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
51			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
52			H			2		H	H	
53			H			2		H	H	
54			H			3	(HC=CH) ₃	H	H	
55			H			1	CH=CH	H	H	
56			H			1	CH=CH	H	H	




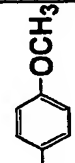
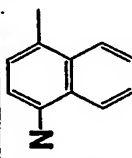
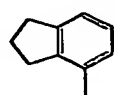


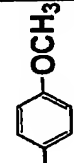
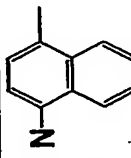
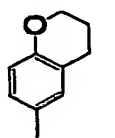


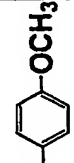
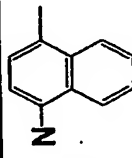
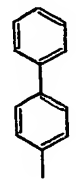


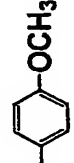
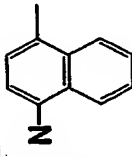
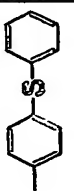


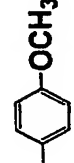
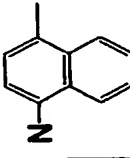
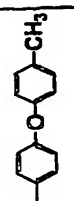


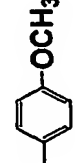
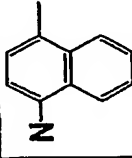
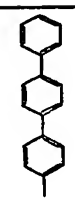


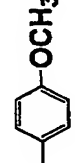
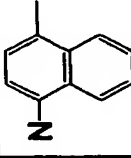
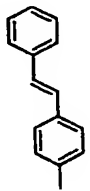
【表 9】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
57			H			1	CH=CH	H	H	
58			H			1	CH=CH	H	H	
59			H			1	CH=CH	H	H	
60			H			1	CH=CH	H	H	
61			H			1	CH=CH	H	H	
62			H			1	CH=CH	H	H	
63			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	




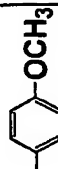
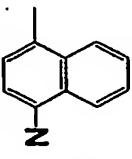
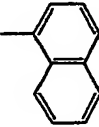


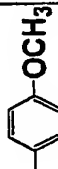
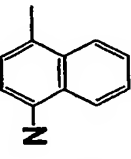
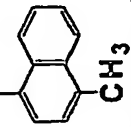


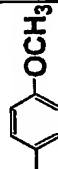
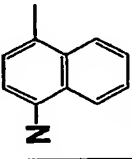
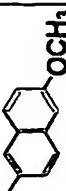


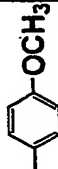
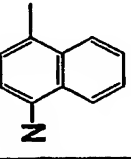
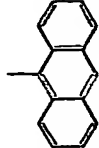


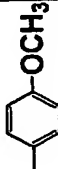
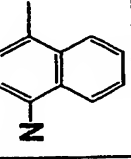
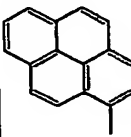


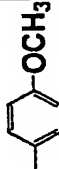
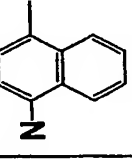



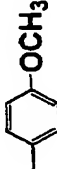
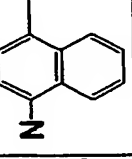

【表 10】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
64			H			1	CH=CH	H	H	
65			H			1	CH=CH	H	H	
66			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
67			H			1	CH=CH	H	H	
68			H			1	CH=CH	H	H	
69			H			1	CH=CH	H	H	
70			H			1	CH=CH	H	H	




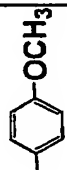
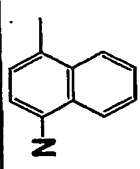



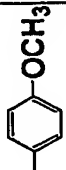
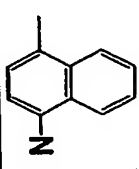
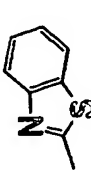


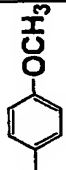
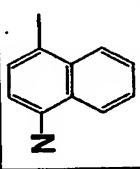
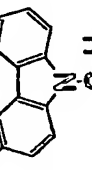


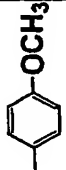
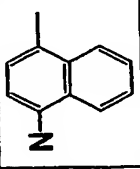




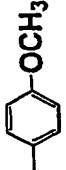
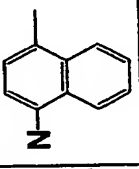




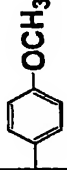
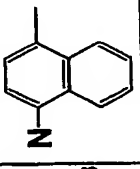




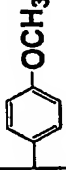
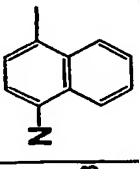


【表 1 1】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
71			H			1	CH=CH	H	H	
72			H			1	CH=CH	H	H	
73			H			1	CH=CH	H	H	
74			H			1	CH=CH	H	H	
75			H			1	CH=CH	H	H	
76			H			1	CH=CH	H	H	
77			H			1	CH=CH	H	H	

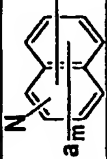


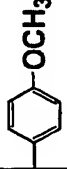
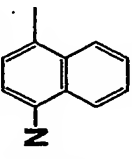




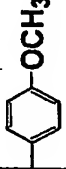
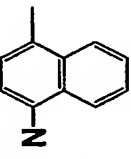




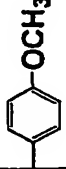
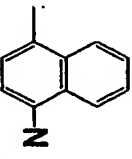
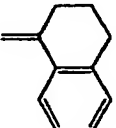


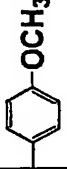
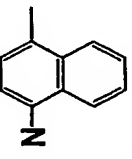
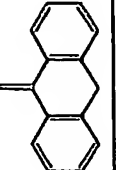


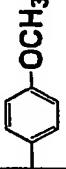
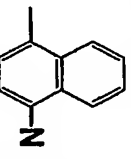
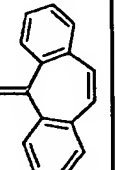


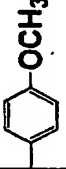
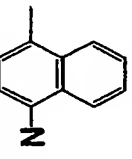
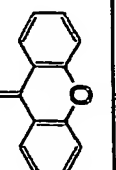


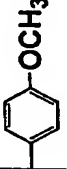
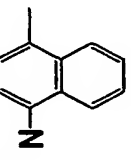
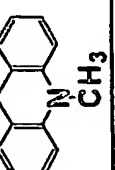
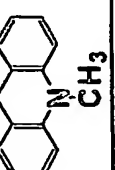
【表 1 2】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
78			H			1	CH=CH	H	H	
79			H			1	CH=CH	H	H	
80			H			1	CH=CH	H	H	
81			H			1	CH=CH	H	H	
82			H			1	CH=CH	H	H	
83			H			1	CH=CH	H	H	
84			H			1	CH=CH	H	H	




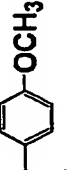
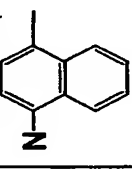



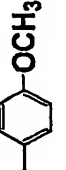
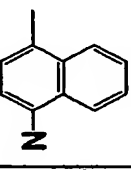




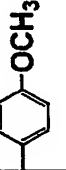
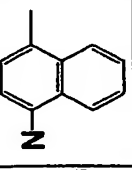



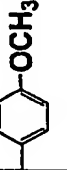
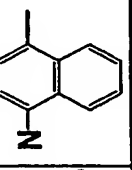



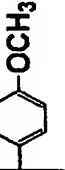
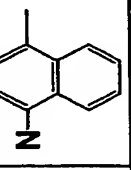



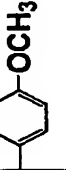
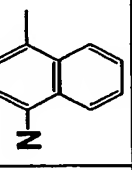



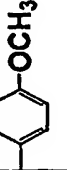
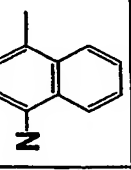


【表 1 3】

例示 化合物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
85			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
86			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
87			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
88			H			1	CH=CH	H		
89			H			1	CH=CH	H		
90			H			1	CH=CH	H		
91			H			1	CH=CH	H		




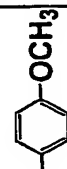
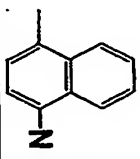



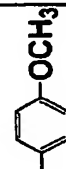
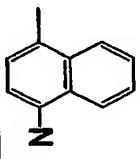
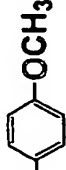


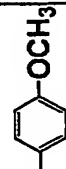
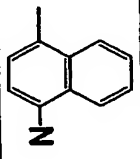
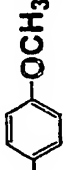


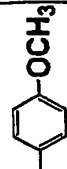
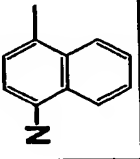
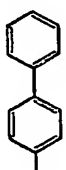


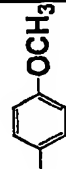
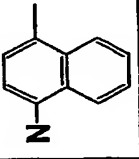
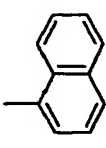


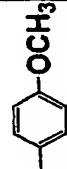
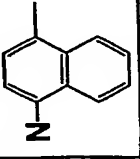



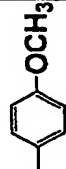
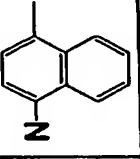

【表 1 4】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
92			H			1	CH=CH	H		
93			H			1	CH=CH	H		
94			H			1	CH=CH	H		
95			H			1	CH=CH	H		
96			H			1	CH=CH	H		
97			H			1	CH=CH	H		
98			H			1	CH=CH	H		




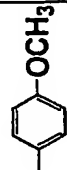
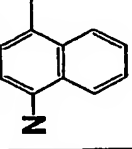



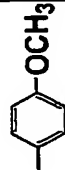
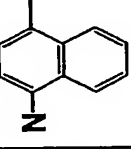



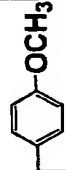
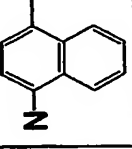



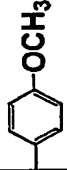
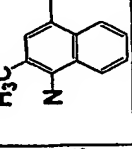



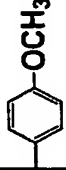
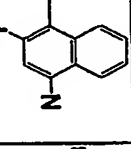



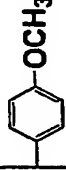
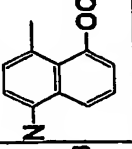



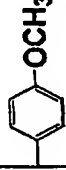
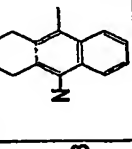

【表 1 5】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
99			H			1	CH=CH	-CH ₃	H	
100			H			1	CH=CH		H	
101			H			1	$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{F} \\ \\ \text{HC}=\text{C} \end{matrix}$	H	H	
102			H			1	$\begin{matrix} \text{HC}=\text{C} \\ \\ \text{S} \end{matrix}$	H	H	
103			H			1	$\begin{matrix} \text{HC}=\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	H	H	
104			H			1	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH} \end{matrix}$	H	H	
105			H			1	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HC}=\text{C} \end{matrix}$		H	




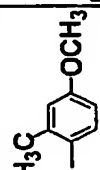
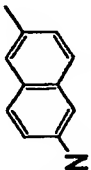



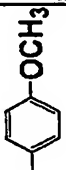
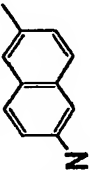




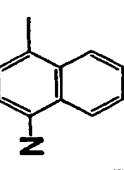




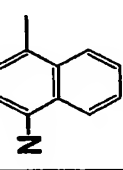
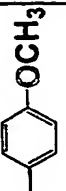



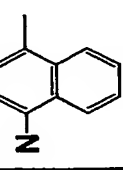





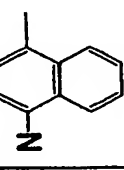



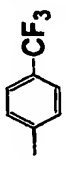
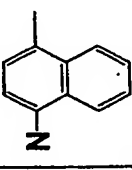
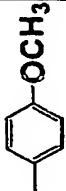
【表 16】

例示 化合物 No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _m	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
106			H			2	CH=CH-CH=CH	H	H	
107			H			2	CH=CH-CH=CH	H	H	
108			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
109			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
110			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
111			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
112			H			2	CH=CH-CH=CH	H	H	




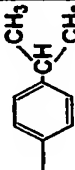
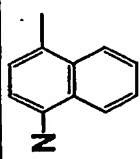




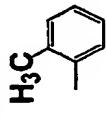
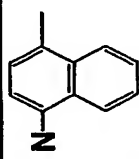



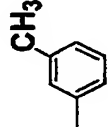
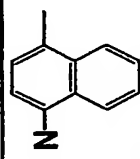
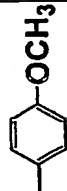


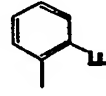
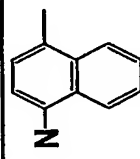




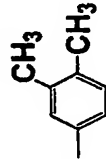
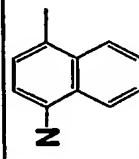



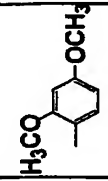
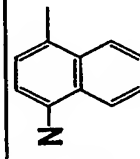

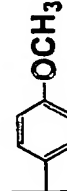


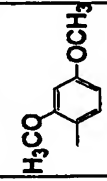
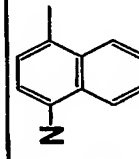


【表 17】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
113			H			2	$\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$	H	H	
114			H			2	$\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OCH}_3$	H	H	
115			H			3	$(\text{HC}=\text{CH})_3$	H	H	
116			H			1	CH=CH	H	H	
117			H			1	CH=CH	H	H	
118			H			1	CH=CH	H	H	
119			H			1	CH=CH	H	H	




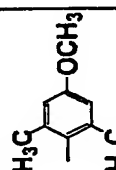
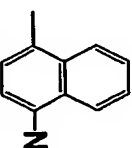



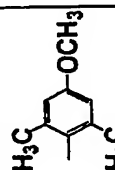
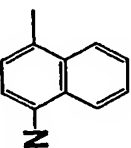
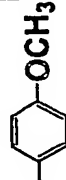


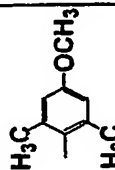
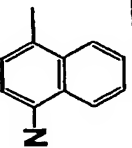




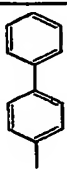
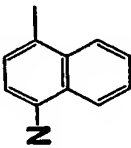



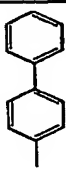
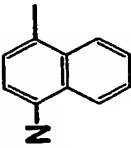
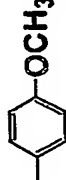


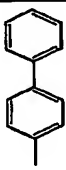
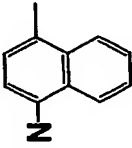




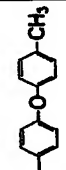
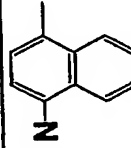

【表 18】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
120			H			1	CH=CH	H	H	
121			H			1	CH=CH	H	H	
122			H			1	CH=CH	H	H	
123			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
124			H			1	CH=CH	H		
125			H			1	CH=CH	H	H	
126			H			1	CH=CH	H	H	




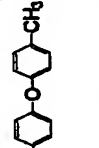
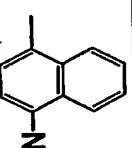
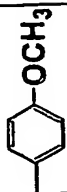


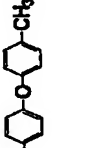
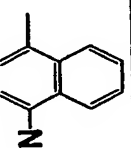



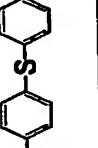
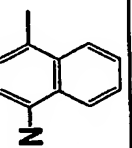



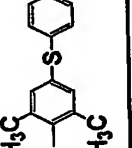
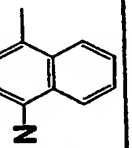
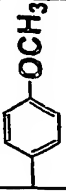


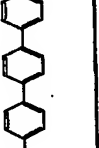
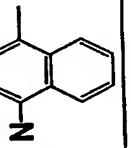



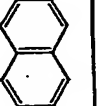
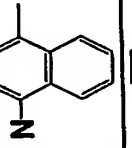



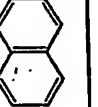
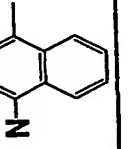
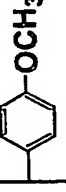
【表 19】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
127			H			1	CH=CH	H		
128			H			1	CH=CH	H	H	
129			H			1	CH=CH	H	H	
130			H			1	CH=CH	H		
131			H			1	CH=CH	H	H	
132			H			1	CH=CH	H		
133			H			1	CH=CH	H		




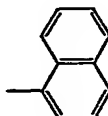
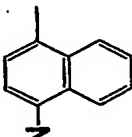
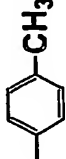


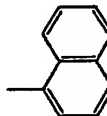
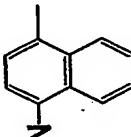
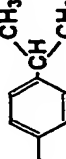


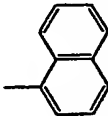
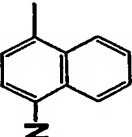
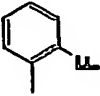


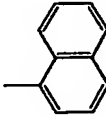
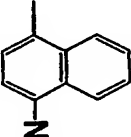
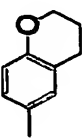


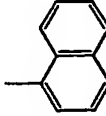
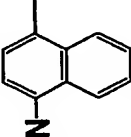
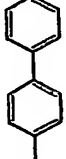


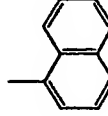
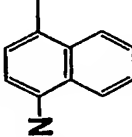



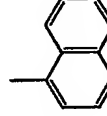
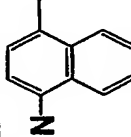
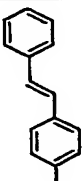
【表 20】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
134			H			1	CH=CH	H	H	
135			H			1	CH=CH	H	H	
136			H			1	CH=CH	H		
137			H			1	CH=CH	H	H	
138			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
139			H			1	CH=CH	H		
140			H			1	CH=CH	H	H	

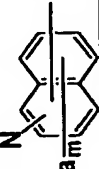
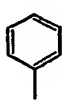
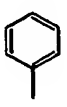
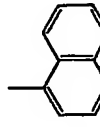
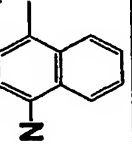
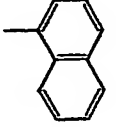


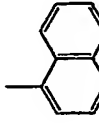
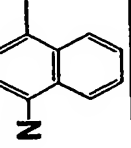
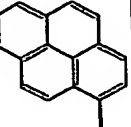

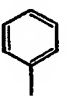
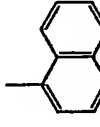
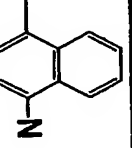


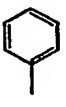
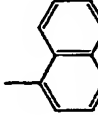
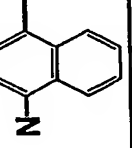



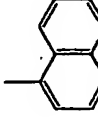
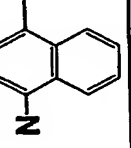




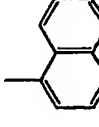
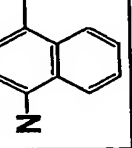
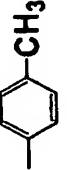
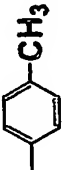


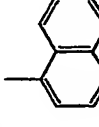
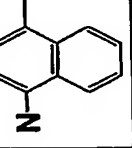


【表 2 1】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
141			H			1	CH=CH	H	H	
142			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
143			H			1	CH=CH	H	H	
144			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
145			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
146			H			1	CH=CH	H	H	
147			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	




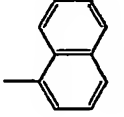
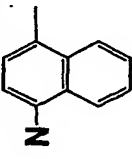
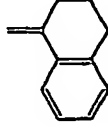
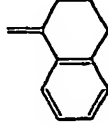


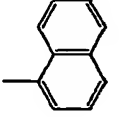
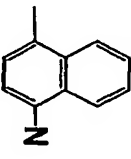
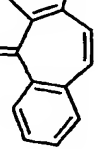
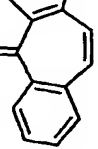


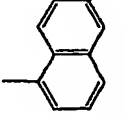
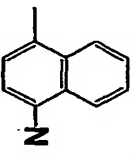
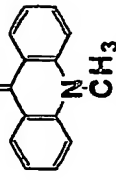
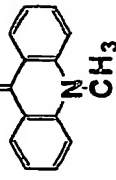


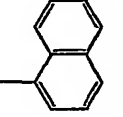
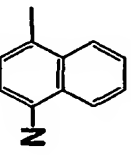



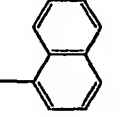
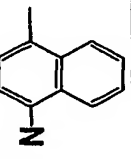
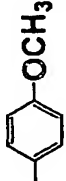


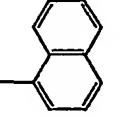
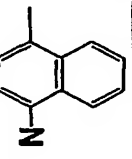
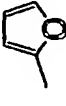


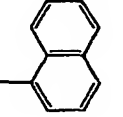
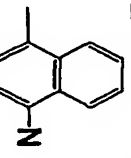

【表 2 2】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
148			H			1	CH=CH	H	H	
149			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
150			H			1	CH=CH	H	H	
151			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
152			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
153			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
154			H			1	CH=CH	H	H	




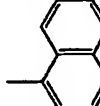
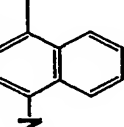



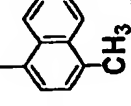
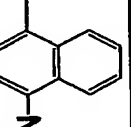



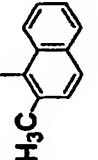
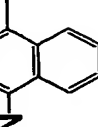



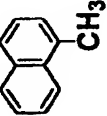
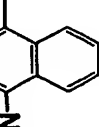



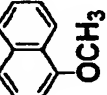
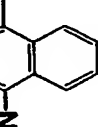



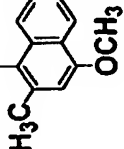
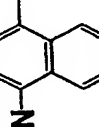



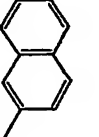
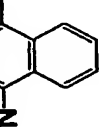

【表 2 3】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
155			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
156			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
157			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
158			H			1	CH=CH	H	H	
159			H			1	CH=CH	H		
160			H			1	CH=CH	H		
161			H			1	CH=CH	H		




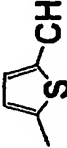
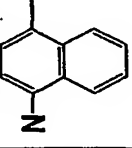



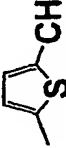
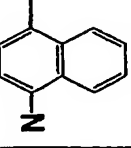
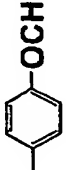


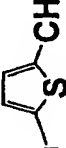
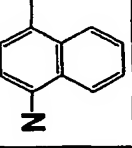




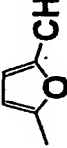
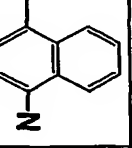



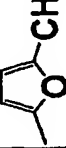
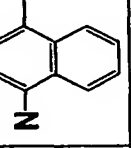
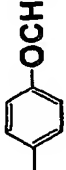


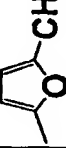
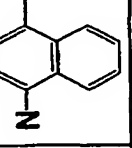




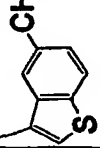
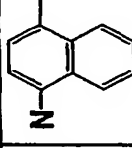

【表 2 4】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
162			H			1	CH=CH	H		
163			H			1	CH=CH	H		
164			H			1	CH=CH	H		
165			H			2	CH=CH-CH=CH	H	H	
166			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
167			H			2	CH=CH-CH=CH	H	-CH ₃	
168			H			3	(HC=CH) ₃	H	H	




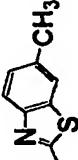
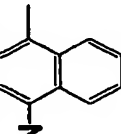
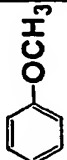


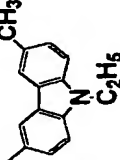
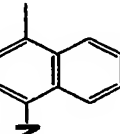




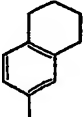
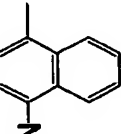



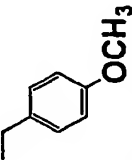
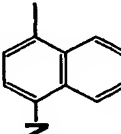
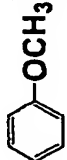



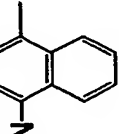




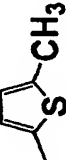
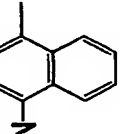



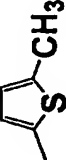
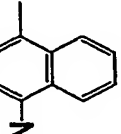
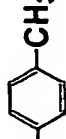
【表 2 5】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
169			H			1	CH=CH	H	H	
170			H			1	CH=CH	H	H	
171			H			1	CH=CH	H	H	
172			H			1	CH=CH	H	H	
173			H			1	CH=CH	H	H	
174			H			1	CH=CH	H	H	
175			H			1	CH=CH	H	H	




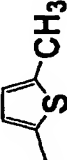
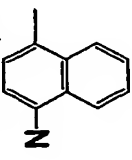
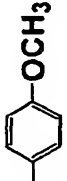


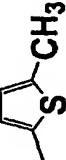
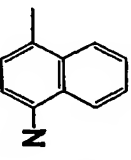
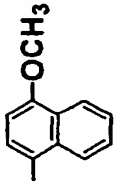


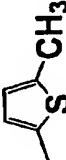
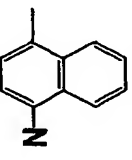



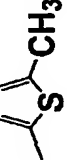
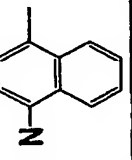
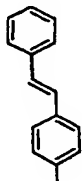


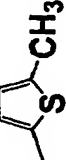
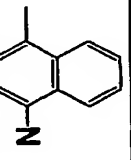





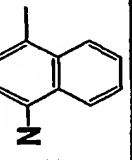




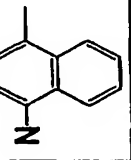
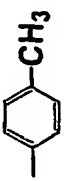
【表 2 6】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
176			H			1	CH=CH	H	H	
177			H			1	CH=CH	H	H	
178			H			1	CH=CH	H		
179			H			1	CH=CH	H	H	
180			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
181			H			1	CH=CH	H		
182			H			1	CH=CH	H	H	

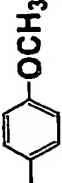

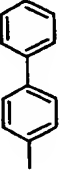
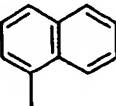
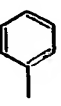
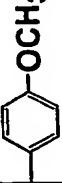

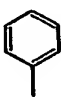

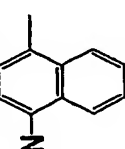
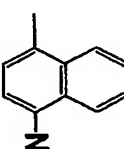
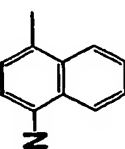
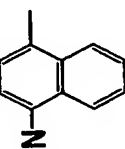
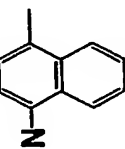
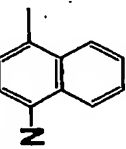
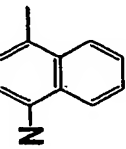
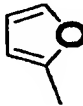
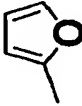
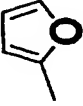


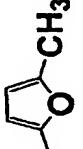
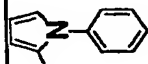














【表 2 7】

例示 化合物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
183			H			1	CH=CH	H	-CH ₃	
184			H			1	CH=CH	H		
185			H			1	CH=CH	H	H	
186			H			1	CH=CH	H	H	
187			H			1	CH=CH	H		
188			H			0	—	H	H	
189			H			0	—	H	H	




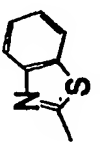
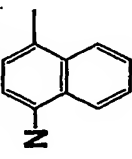
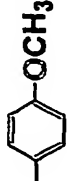


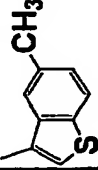
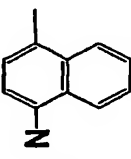




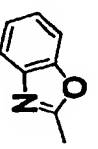
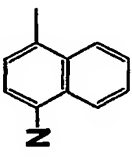



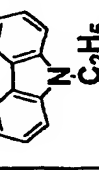
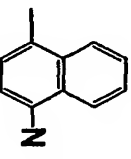
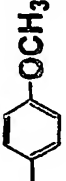


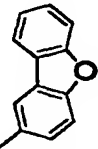
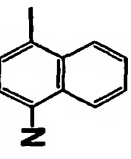




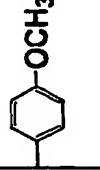
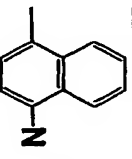



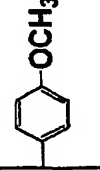
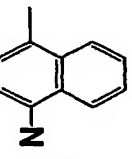

【表 28】

例示 化合物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		π	$-(CR^2=CR^3)_n$	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
190			H			0	—	H	H	
191			H			0	—	H	H	
192			H			0	—	H	H	
193			H			0	—	H	H	
194			H			0	—	H		
195			H			0	—	H	H	
196			H			0	—	H	H	




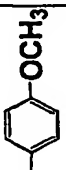
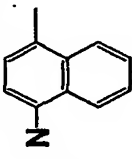



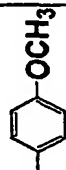
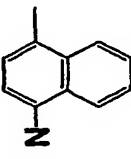



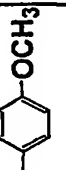
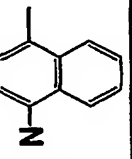



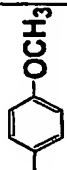
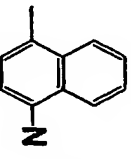

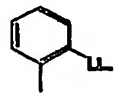
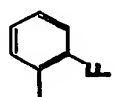
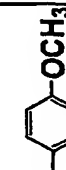
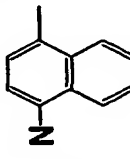

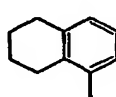
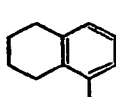
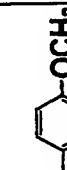
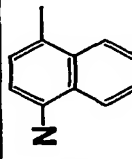



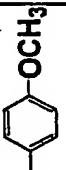
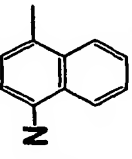

【表 2 9】

Ar ⁵							
Ar ⁴	H	H	H	H		H	H
R ⁴	H	H	H	H	H	H	H
$-(CR^2=CR^3)_n-$	—	—	—	—	—	—	—
n	0	0	0	0	0	0	0
							
Ar ³							
R ¹	H	H	H	H	H	H	H
Ar ²							
Ar ¹							
例示化合物No	197	198	199	200	201	202	203


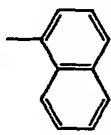
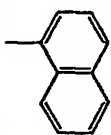
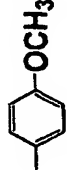
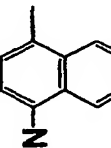

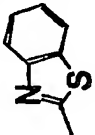
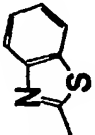
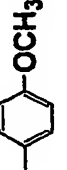
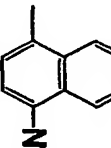


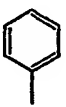
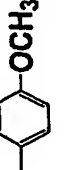
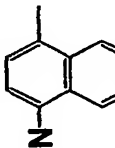

【表 30】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
204			H			0	—	H	H	
205			H			0	—	H		
206			H			0	—	H	H	
207			H			0	—	H	H	
208			H			0	—	H		
209			CH ₃			1	CH=CH	H	H	
210			CH ₂ CF ₃			1	CH=CH	H	H	

【表 3 1】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
211			CH(CH ₃) ₂			1	CH=CH	H	H	
212			F			1	CH=CH	H	H	
213			H			1	CH=CH	H	H	
214			H			1	CH=CH	H	H	
215			H			1	CH=CH	H	H	
216			H			1	CH=CH	H	H	
217			H			1	CH=CH	H	H	

【表 3 2】

例示 化合 物No	Ar ¹	Ar ²	R ¹	Ar ³		n	(CR ² =CR ³) _n	R ⁴	Ar ⁴	Ar ⁵
218			H			1	CH=CH	H	H	
219			H			1	CH=CH	H	H	
220			H			1	CH=CH	H	H	

前記一般式（１）で示されるエナミン化合物は、たとえば以下のようにして製造することができる。

まず、下記一般式（３）で示されるアルデヒド化合物またはケトン化合物と、下記一般式（４）で示される２級アミン化合物との脱水縮合反応を行うことによって、下記一般式（５）で示されるエナミン中間体を製造する。

【化６】



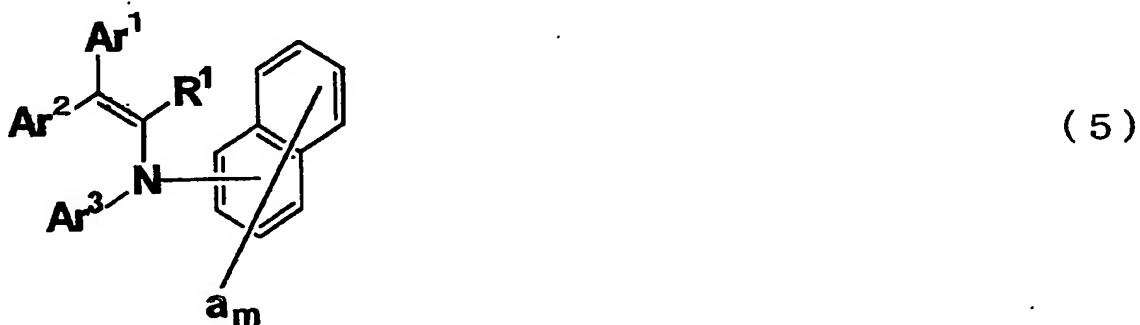
（式中、 Ar^1 、 Ar^2 および R^1 は、前記一般式（１）において定義したものと同義である。）

【化７】



（式中、 Ar^3 、 a および m は、前記一般式（１）において定義したものと同義である。）

【化８】



（式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 R^1 、 a および m は、前記一般式（１）において定義したものと同義である。）

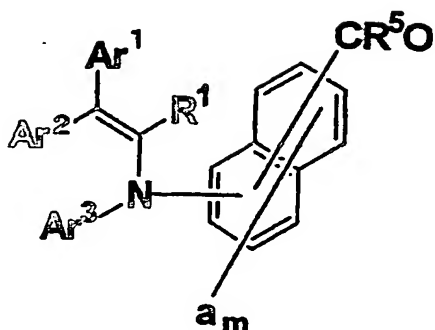
この脱水縮合反応は、たとえば以下のように行う。前記一般式（３）で示されるアルデヒド化合物またはケトン化合物と、これと略等モル量の前記一般式

（４）で示される２級アミン化合物とを、芳香族系溶剤、アルコール類またはエーテル類などの溶剤に溶解させ、溶液を調製する。用いる溶剤の具体例としては、たとえばトルエン、キシレン、クロロベンゼン、ブタノールおよびジエチレングリコールジメチルエーテルなどを挙げることができる。調製した溶液中に、触媒、たとえばｐ－トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸またはピリジニウム－ｐ－トルエンスルホン酸などの酸触媒を加え、加熱下で反応させる。触媒の添加量は、前記一般式（３）で示されるアルデヒド化合物またはケトン化合物に対して、１０分の１（１／１０）～１０００分の１（１／１０００）モル当量であることが好ましく、より好ましくは２５分の１（１／２５）～５００分の１（１／５００）モル当量であり、５０分の１（１／５０）～２００分の１（１／２００）モル当量が最適である。反応中、水が副成し反応を妨げるので、生成した水を溶剤と共沸させ系外に取除く。これによって、前記一般式（５）で示されるエナミン中間体を高収率で製造することができる。

次に、前記一般式（５）で示されるエナミン中間体に対して、ビルスマイヤー反応によるフォルミル化またはフリーデル－クラフト反応によるアシル化を行うことによって、下記一般式（６）で示されるエナミン－カルボニル中間体を製造する。このとき、ビルスマイヤー反応によるフォルミル化を行うと、下記一般式

（６）で示されるエナミン－カルボニル中間体のうち、 R^5 が水素原子であるエナミン－アルデヒド中間体を製造することができ、フリーデル－クラフト反応によるアシル化を行うと、下記一般式（６）で示されるエナミン－カルボニル中間体のうち、 R^5 が水素原子以外の基であるエナミン－ケト中間体を製造することができる。

【化 9】



(6)

(式中、 R^5 は、前記一般式(1)において、 n が0のとき R^4 を示し、 n が1, 2または3のとき R^2 を示す。 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , R^1 , R^2 , R^4 , a , m および n は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

ビルスマイヤー反応は、たとえば以下のように行う。N, N-ジメチルホルムアミド(N, N-Dimethylformamide; 略称: DMF)または1, 2-ジクロロエタンなどの溶剤中に、オキシ塩化リンとN, N-ジメチルホルムアミド、オキシ塩化リンとN-メチル-N-フェニルホルムアミド、またはオキシ塩化リンとN, N-ジフェニルホルムアミドとを加え、ビルスマイヤー試薬を調製する。調製したビルスマイヤー試薬1.0当量~1.3当量に、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体1.0当量を加え、60~110℃の加熱下で、2~8時間攪拌する。その後、1~8規定の水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液で加水分解を行う。これによって、前記一般式

(6)で示されるエナミン-カルボニル中間体のうち、 R^5 が水素原子であるエナミン-アルデヒド中間体を高収率で製造することができる。

また、フリーデル-クラフト反応は、たとえば以下のように行う。1, 2-ジクロロエタンなどの溶剤中に、塩化アルミニウムと酸塩化物とによって調製した試薬1.0当量~1.3当量と、前記一般式(5)で示されるエナミン中間体1.0当量とを加え、-40~80℃で、2~8時間攪拌する。このとき、場合によっては加熱する。その後、1~8規定の水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液で加水分解を行う。これによって、前記一般式(6)で示されるエナミン-カルボニル中間体のうち、 R^5 が水素原子以外の

基であるエナミンケト中間体を高収率で製造することができる。

最後に、前記一般式(6)で示されるエナミンカルボニル中間体と下記一般式(7-1)または(7-2)で示されるWittig試薬とを塩基性条件下で反応させるWittig-Horner反応を行うことによって、前記一般式

(1)で示されるエナミン化合物を製造することができる。このとき、下記一般式(7-1)で示されるWittig試薬を用いると、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物のうち、 n が0であるものを得ることができ、下記一般式

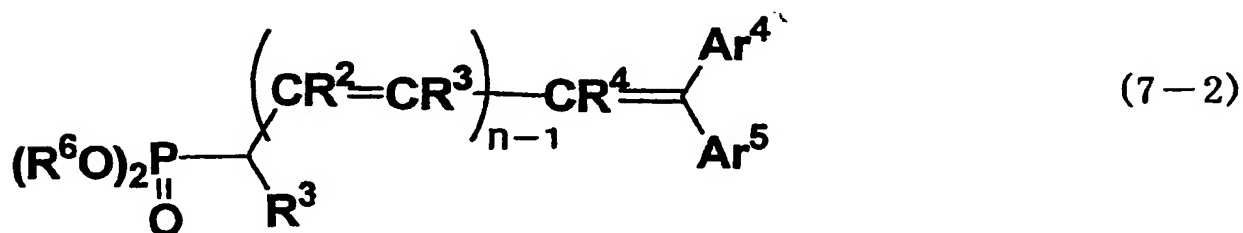
(7-2)で示されるWittig試薬を用いると、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物のうち、 n が1, 2または3であるものを得ることができる。

【化10】



(式中、 R^6 は、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 Ar^4 および Ar^5 は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

【化11】



(式中、 R^6 は、置換基を有してもよいアルキル基または置換基を有してもよいアリール基を示す。 n は1~3の整数を示す。 Ar^4 , Ar^5 , R^2 , R^3 および R^4 は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

このWittig-Horner反応は、たとえば以下のように行う。トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(Tetrahydrofuran; 略

称：THF)、エチレングリコールジメチルエーテル、N，N-ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシドなどの溶剤中に、前記一般式(6)で示されるエナミン-カルボニル中間体1.0当量と、前記一般式(7-1)または(7-2)で示されるWittig試薬1.0~1.20当量と、カリウムt-ブトキシド、ナトリウムエトキシドまたはナトリウムメトキシドなどの金属アルコキシド塩基1.0~1.5当量とを加え、室温または30~60℃の加熱下で、2~8時間攪拌する。これによって、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を高収率で製造することができる。

前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、たとえば前述の表1~表32に示す例示化合物からなる群から選ばれる1種が単独でまたは2種以上が混合されて使用される。

また前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、他の電荷輸送物質と混合されて使用されてもよい。前記一般式(1)で示されるエナミン化合物に混合されて使用される他の電荷輸送物質としては、たとえば前記一般式(1)で示されるエナミン化合物に類似のエナミン化合物、その他のエナミン化合物、カルバゾール、インドール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、オキサジアゾール、ピラズリン、チアジアゾールなどの複素環化合物、アニリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、芳香族アミン化合物、スチリル系化合物、トリフェニルアミン系化合物、トリフェニルメタン系化合物およびスチルベン系化合物、ならびにこれらの化合物から生じる基を主鎖または側鎖に有する重合体などの電子供与性物質などを挙げることができる。このように前記一般式(1)で示されるエナミン化合物と他の電荷輸送物質とを混合して用いる場合、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物が主成分として含有される混合物を電荷輸送物質13に用いることが好ましい。

電荷輸送層16は、電荷輸送物質13が結着性樹脂17に結着された形で形成される。電荷輸送層16は、たとえば、結着性樹脂17を前述の電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤と同様の溶剤に溶解または分散させて得られる結着性樹脂溶液中に、電荷輸送物質13を溶解させて電荷輸送層用塗布液を調製し、この塗

布液を前述の電荷発生層用塗布液の塗布方法と同様の方法を用いて電荷発生層 15 の外周面上に塗布することによって成膜される。

電荷輸送層 16 の結着性樹脂 17 には、前述の電荷発生層 15 に用いられる結着性樹脂と同様の樹脂を用いることができる。これらの中でも、電荷輸送物質 13 との相溶性に優れるものが好適に使用される。たとえば、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂などのビニル重合体樹脂もしくはこれらを構成する繰返し単位のうちの 2 つ以上を含む共重合体樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂またはフェノール樹脂などを用いることができる。また、これらの樹脂を部分的に架橋した熱硬化性樹脂を使用してもよい。これらの樹脂は、1 種が単独で使用されてもよく、また 2 種以上が混合されて使用されてもよい。前述した樹脂の中でも、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂またはポリフェニレンオキサイドは、体積抵抗率が $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であって電気絶縁性に優れており、また皮膜性および電位特性などにも優れているので、好適に用いられる。

電荷輸送層 16 における電荷輸送物質 13 の重量 A と結着性樹脂 17 の重量 B との比率 A/B は、感光層 14 の耐刷性の観点から、重量比で 3 分の 2 ($2/3$) 以下であることが好ましい。前記比率 A/B が $2/3$ を超え、結着性樹脂 17 の比率が低くなると、結着性樹脂 17 の比率が高いときに比べて、感光層 14 の耐刷性が低下する。

また前記比率 A/B は、浸漬塗布法で電荷輸送層 16 を形成する場合には、3 分の 1 ($1/3$) 以上であることが好ましい。前記比率 A/B が $1/3$ 未満となり、結着性樹脂 17 の比率が高くなると、塗布液の粘度が増大するので、塗布速度低下を招き、生産性が著しく悪くなる。また塗布液の粘度の増大を抑えるために塗布液中の溶剤の量を多くすると、ブラッシング現象が発生し、形成された電荷輸送層 16 に白濁が発生する。

電荷輸送層 16 の膜厚は、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下である。電荷輸送層 16 の膜厚が $5\mu\text{m}$ 未満であると、感光体表面の帯電保持能が低下する。電荷輸送層 16 の膜厚が $50\mu\text{m}$ を超えると、感光体の解像度が低下する。したがって、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下とした。

前述のように、感光層 14 は、以上のようにして形成される電荷発生層 15 と電荷輸送層 16 とが積層されて成る積層型の感光層である。このように、電荷発生機能と電荷輸送機能とを別々の層に担わせることによって、各層を構成する材料に、電荷発生機能および電荷輸送機能それぞれに最適な材料を選択することが可能となるので、繰返し使用における特性安定性に特に優れる電子写真感光体 1 を得ることができる。

導電性支持体 11 を構成する導電性材料としては、たとえばアルミニウム、銅、亜鉛、ニッケルもしくはチタンなどの金属、またはアルミニウム合金もしくはステンレス鋼などの合金などの金属材料を用いることができる。また前述の金属材料に限定されることなく、ポリエチレンテレフタレート、フェノール樹脂、ナイロン、ポリスチレンなどの高分子材料、ガラスまたは硬質紙などの表面に、導電処理を施したもの、たとえば金属箔をラミネートしたもの、金属材料を蒸着したもの、または酸化チタン、酸化スズ、酸化インジウム、カーボンブラックなどの導電性物質を適当な結着性樹脂と共に塗布したものなどを用いることもできる。これらの導電性材料は所定の形状に加工されて使用される。導電性支持体 11 の形状は、本実施形態では円筒状であるけれども、これに限定されることなく、円柱状、シート状または無端ベルト状などであってもよい。

以上に述べたように、本実施形態では、感光層 14 は、電荷発生層 15 と電荷輸送層 16 とが、この順序で導電性支持体 11 の外周面上に積層された構成であるけれども、これに限定されることなく、電荷輸送層 16 および電荷発生層 15 の順に導電性支持体 11 の外表面上に積層された構成であってもよい。

図 5 は、本発明の実施の第 2 の形態である電子写真感光体 2 の構成を簡略化して示す概略断面図である。本実施形態の電子写真感光体 2 は、実施の第 1 形態の

電子写真感光体 1 に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。

電子写真感光体 2 において注目すべきは、導電性支持体 1 1 と感光層 1 4 との間に下引き層 1 8 が設けられていることである。

このことによって、導電性支持体 1 1 から感光層 1 4 への電荷の注入を防止し、電荷ブロッキング性を向上させることができる。したがって、感光層 1 4 の帯電性の低下を防ぐことができ、露光によって消去されるべき部分以外の部分における表面電荷の減少を抑え、形成される画像にかぶりなどの欠陥が発生することを防止することができる。また感光層 1 4 の導電性支持体 1 1 からの剥離を抑え、導電性支持体 1 1 と感光層 1 4 との接着性を向上させることができる。

下引き層 1 8 には、樹脂を主成分とする層が多用されている。下引き層 1 8 の外周面上に設けられる感光層 1 4 は、前述のように溶剤を用いて形成されるので、下引き層 1 8 を構成する樹脂は、感光層 1 4 を形成する際に一般に用いられる有機溶剤に対して溶解しにくい樹脂であることが好ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼインおよびポリアクリル酸ナトリウムなどの水溶性樹脂、共重合ナイロンおよびメトキシメチル化ナイロンなどのアルコール可溶性樹脂、ならびにアクリル樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂などの三次元網目構造を形成する硬化型樹脂などを挙げることができる。

下引き層 1 8 には、たとえば酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズまたは酸化インジウムなどの金属酸化物の微粉末顔料を添加してもよい。これらの金属酸化物を添加することによって、下引き層 1 8 への電荷の蓄積を防ぎ、繰返し使用されることによる感光体の残留電位の上昇を低減することができる。また、形成される画像にモアレと呼ばれる干渉縞が発生することを防ぐことができる。

下引き層 1 8 は、たとえば、前述の樹脂を適当な溶剤に溶解または分散させて下引き層用塗布液を調製し、この塗布液を導電性支持体 1 1 の外周面上に塗布することによって形成される。下引き層 1 8 に前述の金属酸化物の微粉末顔料など

を添加する場合には、前述の樹脂および金属酸化物の微粉末顔料などを適当な溶剤に溶解または分散させて下引き層用塗布液を調製し、この塗布液を導電性支持体 11 の外周面上に塗布することによって下引き層 18 を形成することができる。

下引き層用塗布液の溶剤には、前述の電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤と同様の溶剤を用いることができる。

前述の樹脂や金属酸化物の微粉末顔料などを溶剤中に溶解または分散させる方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライタ、振動ミル、コロイドミルまたは超音波分散機などを用いる一般的な方法を適用することができる。下引き層用塗布液の塗布方法としては、浸漬塗布法、スプレー法、ビード法またはノズル法などの一般的な方法を適用することができる。

下引き層 18 の膜厚は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下である。下引き層 18 の膜厚が $0.1\ \mu\text{m}$ より薄いと、実質的に下引き層 18 として機能しなくなり、導電性支持体 11 の欠陥を被覆して均一な表面性を得ることができず、導電性支持体 11 から感光層 14 への電荷の注入を防止することができなくなり、感光層 14 の帯電性の低下が生じる。下引き層 18 の膜厚を $20\ \mu\text{m}$ よりも厚くすることは、下引き層 18 を浸漬塗布法によって形成する場合に、下引き層 18 を均一に形成することが困難になり、形成された下引き層 18 の機械的強度が低下するとともに、感度が低下するので好ましくない。

図 6 は、本発明の実施の第 3 の形態である電子写真感光体 3 の構成を簡略化して示す部分断面図である。本実施形態の電子写真感光体 3 は、実施の第 1 形態の電子写真感光体 1 に類似し、対応する部分については同一の参照符号を付して説明を省略する。

電子写真感光体 3 において注目すべきは、前記特定の結晶型を有するオキソチタニウムフタロシアニン、オキソチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニン、または無金属フタロシアニンを含む電荷発生物質 12 と、前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物を含む電荷輸送物質 13 とが含有される単一の層から成る単層型の感光層 140 を有することである。すなわち、電子

写真感光体 3 が単層型感光体であることである。

本実施形態の電子写真感光体 3 では、前述の実施の第 1 形態の電子写真感光体 1 と同様に、感光層 140 には、X 線回折スペクトルにおいてブラッグ角 2θ (誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.2° に回折ピークを示す特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニン、または無金属フタロシアニンが電荷発生物質 12 として含有され、前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物が電荷輸送物質 13 として含有される。したがって、実施の第 1 形態と同様に、低温低湿環境下においても高い応答性を示す電子写真感光体 3 を得ることができる。また電子写真感光体 3 を用いることによって、電子写真装置の小型化と画像形成速度の高速化とを両立させることができ、小型で画像形成速度が速く、かつ低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる信頼性の高い電子写真装置を実現することができる。

感光層 140 は、電荷発生物質 12 および電荷輸送物質 13 が結着性樹脂 17 に結着された形で形成される。感光層 140 は、たとえば、前記特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニン、または無金属フタロシアニンを含む電荷発生物質 12、前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物を含む電荷輸送物質 13 および結着性樹脂 17 を、前述の電荷発生層用塗布液に用いられる溶剤と同様の適当な溶剤に溶解または分散させて感光層用塗布液を調製し、この塗布液を前述の電荷発生層用塗布液の塗布方法と同様の方法を用いて導電性支持体 11 の外周面上に塗布することによって形成される。

感光層 140 における電荷輸送物質 13 の重量 A' と結着性樹脂 17 の重量 B' との比率 A'/B' は、実施の第 1 形態の感光体 1 の電荷輸送層 16 における電荷輸送物質 13 の重量 A と結着性樹脂 17 の重量 B との比率 A/B と同様に、 $2/3$ 以下であることが好ましい。また、浸漬塗布法で感光層 140 を形成する場合には、前記比率 A/B は $1/3$ 以上であることが好ましい。

感光層 140 の膜厚は、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より

好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは、 $10\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下である。感光層140の膜厚が $5\mu\text{m}$ 未満であると、感光体表面の帯電保持能が低下する。感光層140の膜厚が $50\mu\text{m}$ を超えると、生産性が低下する。したがって、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下とした。

以上に述べた実施の第1～第3形態の電子写真感光体1, 2, 3に設けられる感光層14, 140の外周面上には、感光層14, 140の表面を保護するために、保護層を設けてもよい。保護層には、たとえば熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂または熱硬化性樹脂などから成る層が用いられる。保護層は、紫外線防止剤、酸化防止剤、金属酸化物などの無機材料、有機金属化合物または電子受容性物質などを含有してもよい。

また感光層14, 140および表面保護層には、必要に応じて、フタル酸エステルなどの二塩基酸エステル、脂肪酸エステル、リン酸エステルまたは塩素化パラフィンなどの可塑剤を添加してもよい。これによって、加工性を向上させることができる。また感光層14, 140または表面保護層に可撓性を付与し、機械的特性を改良することができる。

また感光層14, 140および表面保護層には、シリコーン樹脂などのレベリング剤を添加してもよい。これによって、表面平滑性を向上させることができる。

本発明の実施の第4の形態である電子写真装置として、以下では前述の実施の第1形態の電子写真感光体1（感光体1）を備える電子写真装置100を例示する。図7は、電子写真装置100の構成を簡略化して示す側面配置図である。

電子写真装置100は、図示しない装置本体に回転自在に支持される感光体1と、感光体1を回転軸線44まわりに矢符41方向に回転駆動させる感光体駆動手段37と、感光体駆動手段37の動作を制御する制御手段38とを備える。感光体駆動手段37は、たとえば動力源としてモータを備え、モータからの動力を図示しない歯車を介して感光体1の芯体を構成する支持体に伝えることによって、感光体1を回転周速 V_p で回転駆動させる。

感光体1の周囲には、帯電器32と、露光手段30と、現像器33と、転写器34と、クリーナ36とが、矢符41で示される感光体1の回転方向上流側から

下流側に向かってこの順序で設けられる。クリーナ 36 は、図示しない除電器と共に設けられる。

帯電器 32 は、感光体 1 の外周面 43 を所定の電位に帯電させる帯電手段である。帯電器 32 は、たとえばローラ帯電方式などの接触式の帯電手段である。

露光手段 30 は、たとえば半導体レーザなどを光源として備え、光源から出力されるレーザビームなどの光 31 を帯電器 32 と現像器 33 との間に位置する感光体 1 の外周面 43 に照射することによって、帯電された感光体 1 の外周面 43 に対して画像情報に応じた露光を施す。

現像器 33 は、露光によって感光体 1 の外周面 43 に形成される静電潜像を、現像剤によって現像する現像手段であり、感光体 1 に対向して設けられ感光体 1 の外周面 43 にトナーを供給する現像ローラ 33a と、現像ローラ 33a を感光体 1 の回転軸線 44 と平行な回転軸線まわりに回転可能に支持するとともにその内部空間にトナーを含む現像剤を収容するケーシング 33b とを備える。

転写器 34 は、現像によって感光体 1 の外周面 43 に形成される可視像であるトナー画像を、図示しない搬送手段によって矢符 42 方向から感光体 1 と転写器 34 との間に供給される記録媒体である転写紙 51 上に転写させる転写手段である。転写器 34 は、たとえば、帯電手段を備え、転写紙 51 にトナーと逆極性の電荷を与えることによってトナー画像を転写紙 51 上に転写させる非接触式の転写手段である。

クリーナ 36 は、転写器 34 による転写動作後に感光体 1 の外周面 43 に残留するトナーを除去し回収する清掃手段であり、感光体 1 の外周面 43 に残留するトナーを前記外周面 43 から剥離させるクリーニングブレード 36a と、クリーニングブレード 36a によって剥離されたトナーを収容する回収用ケーシング 36b とを備える。

また、感光体 1 と転写器 34 との間を通過した後の転写紙 51 が搬送される方向には、転写された画像を定着させる定着手段である定着器 35 が設けられる。定着器 35 は、図示しない加熱手段を有する加熱ローラ 35a と、加熱ローラ 35a に対向して設けられ加熱ローラ 35a に押圧されて当接部を形成する加圧ロ

ーラ 35b とを備える。

感光体 1 の直径は、24mm 以上 40mm 以下であることが好ましい。これによって、電子写真装置 100 を小型化することができる。

本発明の実施の一形態である電子写真画像形成方法は、電子写真感光体の表面を帯電させる工程と、帯電された電子写真感光体の表面に対して露光を施し、静電潜像を形成する工程と、形成された静電潜像を現像する工程とを含み、前記電子写真感光体には、本発明による電子写真感光体が用いられることを特徴とする。この電子写真画像形成方法は、本実施形態の電子写真装置 100 によって実行される。

電子写真装置 100 の動作について説明する。まず、感光体 1 が感光体駆動手段 37 によって矢符 41 方向に回転駆動されると、露光手段 30 からの光 31 の結像点よりも感光体 1 の回転方向上流側に設けられる帯電器 32 によって、感光体 1 の外周面 43 が正または負の所定電位に均一に帯電される。

次いで、露光手段 30 から、感光体 1 の外周面 43 に対して光 31 が照射される。光源からの光 31 は、主走査方向である感光体 1 の長手方向に繰返し走査される。感光体 1 を回転駆動させ、光源からの光 31 を繰返し走査することによって、感光体 1 の外周面 43 に対して画像情報に応じた露光が施される。この露光によって、光 31 が照射された部分の表面電荷が消去され、光 31 が照射された部分の表面電位と光 31 が照射されなかった部分の表面電位とに差異が生じ、感光体 1 の外周面 43 に静電潜像が形成される。

次いで、光源からの光 31 の結像点よりも感光体 1 の回転方向下流側に設けられる現像器 33 の現像ローラ 33a から、静電潜像の形成された感光体 1 の外周面 43 にトナーが供給されることによって、静電潜像が現像され、感光体 1 の外周面 43 にトナー画像が形成される。

また、感光体 1 への露光と同期して、転写紙 51 が、搬送手段によって感光体 1 と転写器 34 との間に矢符 42 方向から供給される。感光体 1 と転写器 34 との間に転写紙 51 が供給されると、転写器 34 はトナーと逆極性の電荷を転写紙 51 に与える。これによって、感光体 1 の外周面 43 に形成されたトナー画像が、

転写紙 5 1 上に転写される。

トナー画像が転写された転写紙 5 1 は、搬送手段によって定着器 3 5 に搬送され、定着器 3 5 の加熱ローラ 3 5 a と加圧ローラ 3 5 b との当接部を通過する際に加熱および加圧される。これによって、転写紙 5 1 上のトナー画像が転写紙 5 1 に定着されて堅牢な画像となる。このようにして画像が形成された転写紙 5 1 は、搬送手段によって電子写真装置 1 0 0 の外部へ排紙される。

一方、転写器 3 4 による転写動作後に感光体 1 の外周面 4 3 上に残留するトナーは、クリーナ 3 6 のクリーニングブレード 3 6 a によって感光体 1 の外周面 4 3 から剥離され、回収用ケーシング 3 6 b 内に回収される。このようにしてトナーが除去された感光体 1 の外周面 4 3 の電荷は、除電器によって除去され、感光体 1 の外周面 4 3 上の静電潜像が消失する。その後、感光体 1 はさらに回転駆動され、再度感光体 1 の帯電から始まる一連の動作が繰返される。以上のようにして、連続的に画像が形成される。

このとき、感光体駆動手段 3 7 の動作は、光 3 1 の結像点に相当する露光手段 3 0 による露光位置 4 5 から現像器 3 3 による現像位置 4 6 までの感光体 1 の外周面 4 3 に沿った距離 L を回転周速 V_p で除した値 $d (= L / V_p)$ が 9 0 ミリ秒 (9 0 m s e c) 以下になるように、制御手段 3 8 によって制御される。たとえば、前述のように直径が 2 4 m m 以上 4 0 m m 以下であるような前記距離 L の短い小型の感光体 1 を用いる場合には、回転周速 V_p が大きくなるように制御される。

前記値 d は、露光手段 3 0 による感光体 1 の外周面 4 3 に対する露光の開始から現像器 3 3 による静電潜像の現像の終了までの時間に略一致する。したがって、露光手段 3 0 による感光体 1 の外周面 4 3 に対する露光の開始から現像器 3 3 による静電潜像の現像の終了までの時間は、9 0 m s e c 以下と短い。すなわち、本実施形態では、電子写真プロセスは高速で行われるので、画像形成速度の速い電子写真装置 1 0 0 を得ることができる。

このように露光手段 3 0 による感光体 1 の外周面 4 3 に対する露光の開始から現像器 3 3 による静電潜像の現像の終了までの時間が短い場合、低温低湿環境下

において、感光体の応答性が低下し、画像品質の低下することがある。

しかしながら、本実施形態の電子写真装置 100 は、前述のように、前記特定の結晶型を有するオキソチタニウムフタロシアニン、オキソチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニン、または無金属フタロシアニンと、前記一般式 (1) で示されるエナミン化合物とを含有する感光層 14 を有し、低温低湿環境下においても高い応答性を示す感光体 1 を備えるので、露光手段 30 による感光体 1 の外周面 43 に対する露光の開始から現像器 33 による静電潜像の現像の終了までの時間が短い場合であっても、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することができる。したがって、画像形成速度が速く、かつ低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる信頼性の高い電子写真装置 100 を得ることができる。

以上に述べたように、本実施形態の電子写真装置 100 は、実施の第 1 形態の電子写真感光体 1 を備えるけれども、これに限定されることなく、実施の第 2 形態の電子写真感光体 2 または実施の第 3 形態の電子写真感光体 3 などを備えてもよい。

また帯電器 32 は、接触式の帯電手段であるけれども、これに限定されることなく、コロナ帯電方式などの非接触式の帯電手段であってもよい。

また転写器 34 は、帯電手段を備え、転写紙 51 にトナーと逆極性の電荷を与えることによってトナー画像を転写紙 51 上に転写させる非接触式の転写手段であるけれども、これに限定されることなく、ローラを備え、ローラを用いて転写紙 51 と感光体 1 とを圧接させることによってトナー画像を転写紙 51 上に転写させる接触式の転写手段であってもよい。

また感光体 1 の周囲には、帯電器 32、露光手段 30 および現像器 33 がそれぞれ 1 つずつ設けられるけれども、これに限定されることなく、現像器 33 と転写器 34 との間に、さらに第 2 の帯電手段、第 2 の露光手段および第 2 の現像手段を設けてもよい。これによって、帯電器 32、露光手段 30 および現像器 33 によって一色目のトナー画像を形成し、現像器 33 と転写器 34 との間に設けられる第 2 の帯電手段、第 2 の露光手段および第 2 の現像手段によって一色目と異

なる色のトナー画像を形成することが可能であるので、転写紙 5 1 上に多色画像を形成することのできる電子写真装置を実現することができる。

【実施例】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するけれども、本発明はこれに限定されるものではない。

〔製造例〕

（製造例 1）例示化合物 No. 1 の製造

（製造例 1-1）エナミン中間体の製造

トルエン 100 mL に、下記構造式 (8) で示される N-（p-トリル）- α -ナフチルアミン 23.3 g（1.0 当量）と、下記構造式 (9) で示されるジフェニルアセトアルデヒド 20.6 g（1.05 当量）と、DL-10-カンファースルホン酸 0.23 g（0.01 当量）とを加えて加熱し、副生した水をトルエンと共沸させて系外に取除きながら、6 時間反応を行った。反応終了後、反応溶液を 10 分の 1（1/10）程度に濃縮し、激しく攪拌されているヘキサン 100 mL 中に徐々に滴下し、結晶を生成させた。生成した結晶を濾別し、冷エタノールで洗浄することによって、淡黄色粉末状化合物 36.2 g を得た。

【化 1 2】



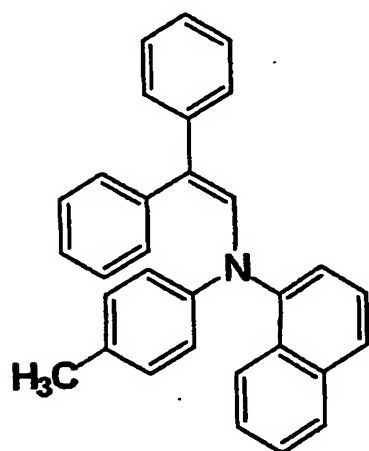
【化 1 3】



得られた化合物を液体クロマトグラフィー-質量分析法（Liquid

Chromatography-Mass Spectrometry ; 略称 : LC-MS) で分析した結果、下記構造式 (10) で示されるエナミン中間体 (分子量の計算値 : 411.20) にプロトンが付加した分子イオン $[M+H]^+$ に相当するピークが 412.5 に観測されたことから、得られた化合物は下記構造式 (10) で示されるエナミン中間体であることが判った (収率 : 88%)。また、LC-MS の分析結果から、得られたエナミン中間体の純度は 99.5% であることが判った。

【化 14】



(10)

以上のように、2級アミン化合物である前記構造式 (8) で示されるN-(p-トリル)- α -ナフチルアミンと、アルデヒド化合物である前記構造式 (9) で示されるジフェニルアセトアルデヒドとの脱水縮合反応を行うことによって、前記構造式 (10) で示されるエナミン中間体を得ることができた。

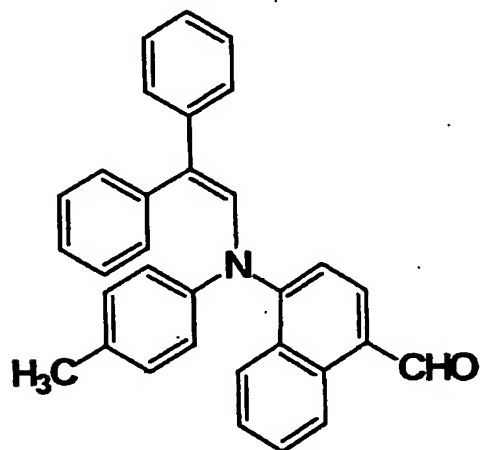
(製造例 1-2) エナミン-アルデヒド中間体の製造

無水N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 100 mL 中に、氷冷下、オキシ塩化リン 9.2 g (1.2 当量) を徐々に加え、約 30 分間攪拌し、ピルスマイヤー試薬を調製した。この溶液中に、氷冷下、製造例 1-1 で得られた前記構造式 (10) で示されるエナミン中間体 20.6 g (1.0 当量) を徐々に加えた。その後、徐々に加熱して反応温度を 80℃ まで上げ、80℃ を保つように加熱しながら 3 時間攪拌した。反応終了後、この反応溶液を放冷し、冷やした 4 規定 (4 N) -水酸化ナトリウム水溶液 800 mL 中に徐々に加え、沈殿を生じさせた。生じた沈殿を濾別し、充分に水洗した後、エタノールと酢酸エチルとの混

合溶剤で再結晶を行うことによって、黄色粉末状化合物 20.4 g を得た。

得られた化合物を LC-MS で分析した結果、下記構造式 (11) で示されるエナミン-アルデヒド中間体 (分子量の計算値: 439.19) にプロトンが付加した分子イオン $[M+H]^+$ に相当するピークが 440.5 に観測されたことから、得られた化合物は下記構造式 (11) で示されるエナミン-アルデヒド中間体であることが判った (収率: 93%)。また、LC-MS の分析結果から、得られたエナミン-アルデヒド中間体の純度は 99.7% であることが判った。

【化 15】



(11)

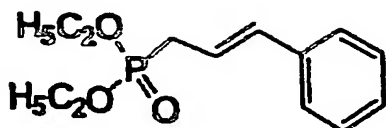
以上のように、前記構造式 (10) で示されるエナミン中間体に対して、ピルスマイヤー反応によるフォルミル化を行うことによって、前記構造式 (11) で示されるエナミン-アルデヒド中間体を得ることができた。

(製造例 1-3) 例示化合物 No. 1 の製造

製造例 1-2 で得られた前記構造式 (11) で示されるエナミン-アルデヒド中間体 8.8 g (1.0 当量) と、下記構造式 (12) で示されるジエチルシナミルホスホネート 6.1 g (1.2 当量) とを、無水 DMF 80 mL に溶解させ、その溶液中にカリウム t-ブトキシド 2.8 g (1.25 当量) を室温で徐々に加えた後、50℃まで加熱し、50℃を保つように加熱しながら 5 時間攪拌した。反応混合物を放冷した後、過剰のメタノール中に注いだ。析出物を回収し、トルエンに溶解させてトルエン溶液とした。このトルエン溶液を分液ロートに移し、水洗した後、有機層を取出し、取出した有機層を硫酸マグネシウムで乾

燥させた。乾燥後、固形物を取除いた有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことによって、黄色結晶 10.1 g を得た。

【化 16】



(12)

得られた結晶を LC-MS で分析した結果、目的とする表 1 に示す例示化合物 No. 1 のエナミン化合物（分子量の計算値：539.26）にプロトンが付加した分子イオン $[M+H]^+$ に相当するピークが 540.5 に観測された。

また、得られた結晶の重クロロホルム（化学式： $CDCl_3$ ）中における核磁気共鳴（Nuclear Magnetic Resonance；略称：NMR）スペクトルを測定したところ、例示化合物 No. 1 のエナミン化合物の構造を支持するスペクトルが得られた。図 8 は、製造例 1-3 の生成物の 1H -NMR スペクトルを示す図であり、図 9 は、図 8 に示すスペクトルの 6 ppm ~ 9 ppm を拡大して示す図である。図 10 は、製造例 1-3 の生成物の通常測定による ^{13}C -NMR スペクトルを示す図であり、図 11 は、図 10 に示すスペクトルの 110 ppm ~ 160 ppm を拡大して示す図である。図 12 は、製造例 1-3 の生成物の DEPT 135 測定による ^{13}C -NMR スペクトルを示す図であり、図 13 は、図 12 に示すスペクトルの 110 ppm ~ 160 ppm を拡大して示す図である。なお、図 8 ~ 図 13 において、横軸は化学シフト値 δ (ppm) を示す。また図 8 および図 9 において、シグナルと横軸との間に記載されている値は、図 8 の参照符 500 で示されるシグナルの積分値を 3 としたときの各シグナルの相対的な積分値である。

LC-MS の分析結果および NMR スペクトルの測定結果から、得られた結晶は、例示化合物 No. 1 のエナミン化合物であることが判った（収率：94%）。また、LC-MS の分析結果から、得られた例示化合物 No. 1 のエナミン化合物の純度は 99.8% であることが判った。

以上のように、前記構造式(11)で示されるエナミン-アルデヒド中間体と、Wittig試薬である前記構造式(12)で示されるジエチルシンナミルホスホネートとのWittig-Horner反応を行うことによって、表1に示す例示化合物No. 1のエナミン化合物を得ることができた。

(製造例2) 例示化合物No. 61の製造

前記構造式(8)で示されるN-(p-トリル)- α -ナフチルアミン23.3g(1.0当量)に代えて、N-(p-メトキシフェニル)- α -ナフチルアミン4.9g(1.0当量)を用いる以外は、製造例1と同様にして、脱水縮合反応によるエナミン中間体の製造(収率:94%)およびビルスマイヤー反応によるエナミン-アルデヒド中間体の製造(収率:85%)を行い、さらにWittig-Horner反応を行うことによって、黄色粉末状化合物7.9gを得た。なお、各反応において使用した試薬と基質との当量関係は、製造例1で使った試薬と基質との当量関係と同様である。

得られた化合物をLC-MSで分析した結果、目的とする表9に示す例示化合物No. 61のエナミン化合物(分子量の計算値:555.26)にプロトンが付加した分子イオン[M+H]⁺に相当するピークが556.7に観測された。

また、得られた化合物の重クロロホルム(CDC1₃)中におけるNMRスペクトルを測定したところ、例示化合物No. 61のエナミン化合物の構造を支持するスペクトルが得られた。図14は、製造例2の生成物の¹H-NMRスペクトルを示す図であり、図15は、図14に示すスペクトルの6ppm~9ppmを拡大して示す図である。図16は、製造例2の生成物の通常測定による¹³C-NMRスペクトルを示す図であり、図17は、図16に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。図18は、製造例2の生成物のDEPT135測定による¹³C-NMRスペクトルを示す図であり、図19は、図18に示すスペクトルの110ppm~160ppmを拡大して示す図である。なお、図14~図19において、横軸は化学シフト値 δ (ppm)を示す。また図14および図15において、シグナルと横軸との間に記載されている値は、図14の参照符501で示されるシグナルの積分値を3としたときの各シグナル

の相対的な積分値である。

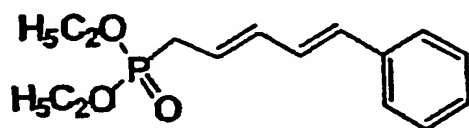
LC-MSの分析結果およびNMRスペクトルの測定結果から、得られた化合物は、例示化合物No. 61のエナミン化合物であることが判った（収率：92%）。また、LC-MSの分析結果から、得られた例示化合物No. 61のエナミン化合物の純度は99.0%であることが判った。

以上のように、脱水縮合反応、ビルスマイヤー反応およびWittig-Horner反応の3段階の反応を行うことによって、3段階収率73.5%で、表9に示す例示化合物No. 61のエナミン化合物を得ることができた。

（製造例3）例示化合物No. 46の製造

製造例1-2で得られた前記構造式(11)で示されるエナミン-アルデヒド中間体2.0g（1.0当量）と、下記構造式(13)で示されるWittig試薬1.53g（1.2当量）とを、無水DMF 15mLに溶解させ、その溶液中にカリウムt-ブトキシド0.71g（1.25当量）を室温で徐々に加えた後、50℃まで加熱し、50℃を保つように加熱しながら5時間攪拌した。反応混合物を放冷した後、過剰のメタノール中に注いだ。析出物を回収し、トルエンに溶解させてトルエン溶液とした。このトルエン溶液を分液ロートに移し、水洗した後、有機層を取出し、取出した有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥後、固形物を取除いた有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことによって、黄色結晶2.37gを得た。

【化17】



(13)

得られた結晶をLC-MSで分析した結果、目的とする表7に示す例示化合物No. 46のエナミン化合物（分子量の計算値：565.28）にプロトンが付加した分子イオン $[M+H]^+$ に相当するピークが566.4に観測されたことから、得られた結晶は、例示化合物No. 46のエナミン化合物であることが判

った（収率：92％）。また、LC-MSの分析結果から、得られた例示化合物No. 46のエナミン化合物の純度は99.8％であることが判った。

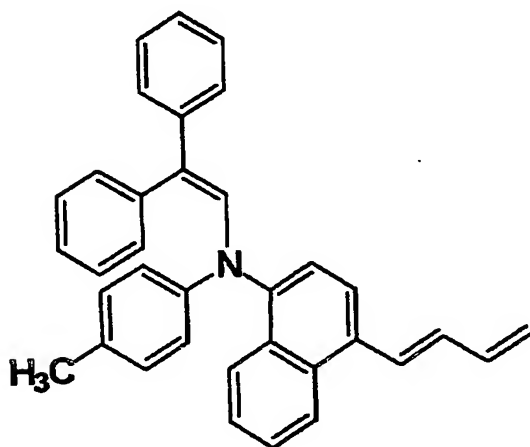
以上のように、前記構造式（11）で示されるエナミン-アルデヒド中間体と前記構造式（13）で示されるWittig試薬とのWittig-Hornier反応を行うことによって、表7に示す例示化合物No. 46のエナミン化合物を得ることができた。

（比較製造例1）下記構造式（14）で示される化合物の製造

製造例1-2で得られた前記構造式（11）で示されるエナミン-アルデヒド中間体2.0g（1.0当量）を無水THF15mLに溶解させ、その溶液中に、アリルブロマイドと金属マグネシウムとから調製したグリニヤール試薬であるアリルマグネシウムブロマイドのTHF溶液（モル濃度：1.0mol/L）5.23mL（1.15当量）を0℃で徐々に加えた。0℃で0.5時間攪拌した後、薄層クロマトグラフィーによって反応の進行状況を確認したところ、明確な反応生成物は確認できず、複数の生成物が確認された。常法により、後処理、抽出、濃縮を行った後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うことによって、反応混合物の分離、精製を行った。

しかしながら、目的とする下記構造式（14）で示される化合物を得ることはできなかった。

【化18】



(14)

〔実施例〕

以下の実施例および比較例で用いたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルの測定は、Cu K α 特性X線（波長：1.54050 Å）をX線源とし、 $\theta/2\theta$ スキャン法で行った。

（実施例1）

表33に示す材料をペイントシェーカで10時間分散し、下引き層用塗布液を調製した。得られた下引き層用塗布液を、直径30mm、長さ33.5mmのアルミニウム製円筒状導電性支持体11の外周面上に膜厚を調整しながら浸漬塗布し、膜厚が1 μ mの下引き層18を形成した。なお、下引き層用塗布液の塗工後には、熱処理を行わなかった。

【表33】

下引き層用塗布液	
材料	使用量
酸化チタン (石原産業株式会社製:TTO-55A)	6重量部
共重合ナイロン (東レ株式会社製:アミラン CM8000)	4重量部
メタノール	130重量部
n-ブタノール	60重量部

次に、表34に示す材料をペイントシェーカで2時間分散し、電荷発生層用塗布液を調製した。なお、電荷発生物質12には、前述の図2に示すX線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンをを用いた。図2から、本実施例で用いたオキシチタニウムフタロシアニンは、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ （誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） 7.3° 、 9.4° 、 9.6° 、 11.6° 、 13.3° 、 17.9° 、 24.1° および 27.2° に主要な回折ピークを示し、前記回折ピークのうち、 9.4° の回折ピークと 9.6° の回折ピークとが重なった回折ピーク束が最大強度を示し、かつ 27.2°

の回折ピークが２番目に高い強度を示す結晶型を有することが判る。

得られた電荷発生層用塗布液を、先に形成した下引き層１８の外周面上に浸漬塗布した後、１２０℃で１０分間乾燥し、膜厚０．２μmの電荷発生層１５を形成した。

【表３４】

電荷発生層用塗布液	
材料	使用量
オキソチタニウムフタロシアニン(図２)	２重量部
ポリビニルブチラル樹脂 (積水化学工業株式会社製:エスレックBL-１)	２重量部
シクロヘキサノン	１００重量部

次に、表３５に示す材料を攪拌して溶解させ、電荷輸送層用塗布液を調製した。なお、電荷輸送物質１３には、前述の表９に示す例示化合物No．６１のエナミン化合物を用いた。得られた電荷輸送層用塗布液を、先に形成した電荷発生層１５の外周面上に浸漬塗布した後、１１０℃で６０分間乾燥し、膜厚２５μmの電荷輸送層１６を形成した。

【表 3 5】

電荷輸送層用塗布液	
材料	使用量
例示化合物No. 61(表9)	5重量部
ポリカーボネート樹脂 (三菱瓦斯化学株式会社製:Z300)	10重量部
シリコンオイル (信越化学工業株式会社製:KF50)	0.002重量部
テトラヒドロフラン	60重量部

以上のようにして、本発明の要件を満足する図5に示す構成の電子写真感光体を作製した。

(実施例2)

実施例1において、電荷発生物質12に、図2に示すX線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンに代えて、前述の図3に示すX線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンを用いる以外は、実施例1と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光体を作製した。

図3から、本実施例で用いたオキシチタニウムフタロシアニンは、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.5° 、 9.7° 、 11.7° 、 15.0° 、 23.5° 、 24.1° および 27.3° に主要な回折ピークを示す結晶型を有することが判る。

(実施例3)

実施例1において、電荷発生物質12に、図2に示すX線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンに代えて、前述の図4に示すX線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンを用いる以外は、実施例1と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光

体を作製した。

図4から、本実施例で用いたオキソチタニウムフタロシアニンは、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ （誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） 9.0° 、 14.2° 、 23.9° および 27.1° に主要な回折ピークを示す結晶型を有することが判る。

（実施例4）

実施例1において、電荷輸送物質13に、例示化合物No. 61に代えて、前述の表1に示す例示化合物No. 1を用いる以外は、実施例1と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光体を作製した。

（実施例5）

実施例1において、電荷発生物質12に、図2に示すX線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキソチタニウムフタロシアニンに代えて、図3に示すX線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキソチタニウムフタロシアニンを用い、電荷輸送物質13に、例示化合物No. 61に代えて、例示化合物No. 1を用いる以外は、実施例1と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光体を作製した。

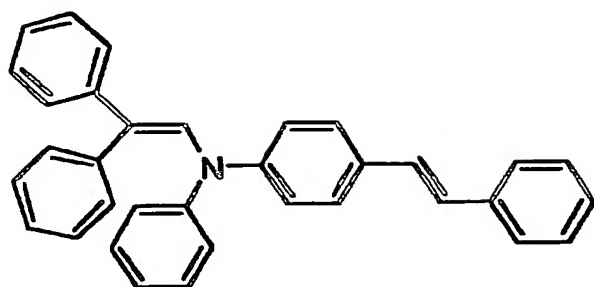
（実施例6）

実施例1において、電荷発生物質12に、図2に示すX線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキソチタニウムフタロシアニンに代えて、図4に示すX線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキソチタニウムフタロシアニンを用い、電荷輸送物質13に、例示化合物No. 61に代えて、例示化合物No. 1を用いる以外は、実施例1と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光体を作製した。

（比較例1）

実施例1において、電荷輸送物質13に、例示化合物No. 61に代えて、下記構造式(15)で示されるエナミン化合物を用いる以外は、実施例1と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

【化 19】



(15)

(比較例 2)

実施例 1 において、電荷発生物質 12 に、図 2 に示す X 線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンに代えて、図 3 に示す X 線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンを用い、電荷輸送物質 13 に、例示化合物 No. 61 に代えて、前記構造式 (15) で示されるエナミン化合物を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

(比較例 3)

実施例 1 において、電荷発生物質 12 に、図 2 に示す X 線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンに代えて、図 4 に示す X 線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンを用い、電荷輸送物質 13 に、例示化合物 No. 61 に代えて、前記構造式 (15) で示されるエナミン化合物を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

(比較例 4)

実施例 1 において、電荷発生物質 12 に、図 2 に示す X 線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンに代えて、X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.5° 、 12.3° 、 16.3° 、 25.3° および 28.7° に回折ピークを示す結晶型を有する、いわゆる α 型オキシチタニウムフタロシアニンを用いる以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

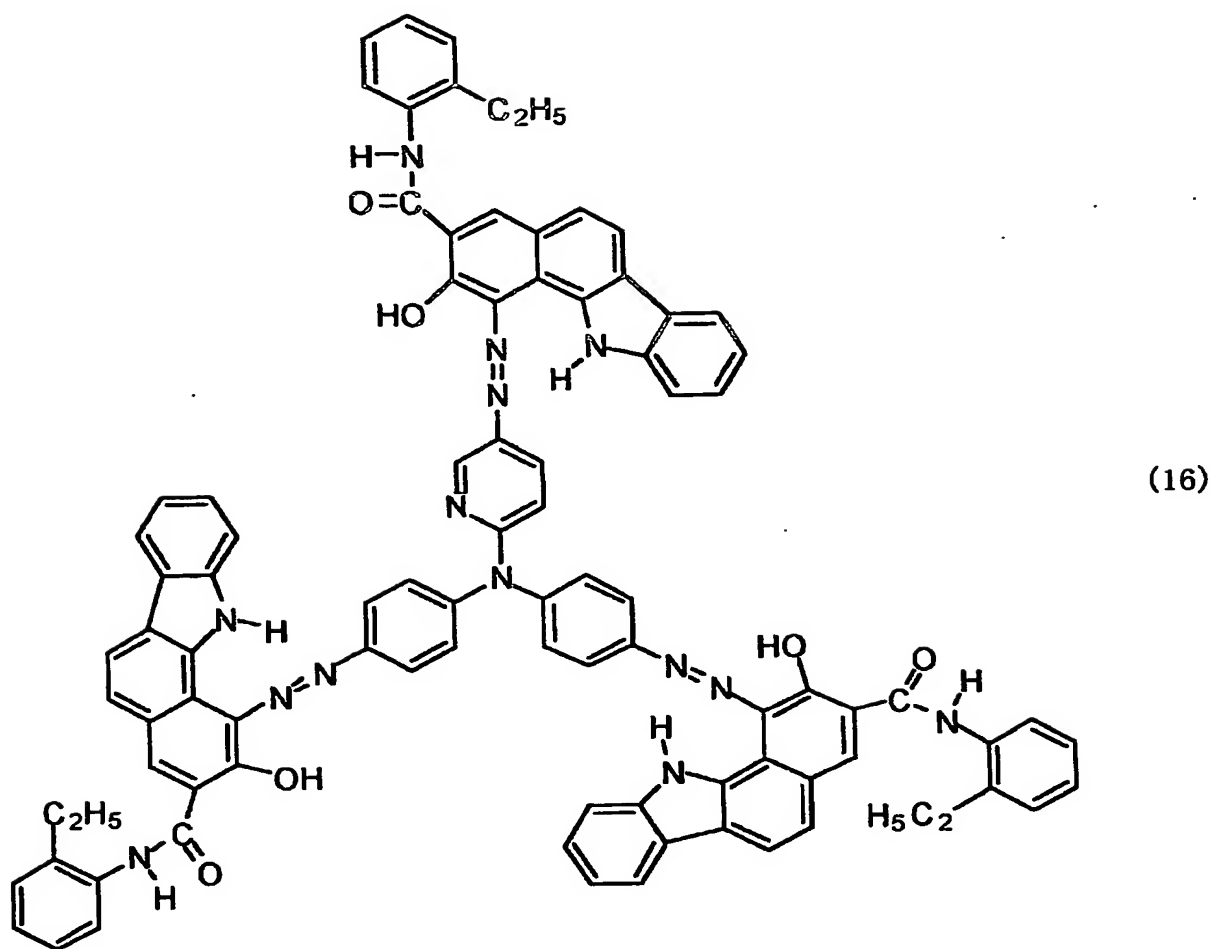
(比較例 5)

実施例 1 において、電荷発生物質 1 2 に、図 2 に示す X 線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンに代えて、前述の α 型オキシチタニウムフタロシアニンを用い、電荷輸送物質 1 3 に、例示化合物 No. 6 1 に代えて、例示化合物 No. 1 を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

(比較例 6)

実施例 1 において、電荷発生物質 1 2 に、図 2 に示す X 線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンに代えて、下記構造式 (1 6) で示されるトリスアゾ顔料を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

【化 20】



(比較例 7)

実施例 1 において、電荷発生物質 12 に、図 2 に示す X 線回折スペクトルを与える結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンに代えて、前記構造式 (16) で示されるトリスアゾ顔料を用い、電荷輸送物質 13 に、例示化合物 No. 61 に代えて、例示化合物 No. 1 を用いる以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

(評価 1)

実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 7 で作製した各電子写真感光体を、現像器が取外され、代わりに現像部位に表面電位計 (ジェンテック社製: CATE 751) が設けられたデジタル複写機 (シャープ株式会社製: AR-M450) にそれぞれ

搭載した。複写機に、感光体表面の一部には露光を施し、他の部分には露光を施さないデータを入力し、現像部位において、未露光部の感光体の表面電位を暗部電位 V_o ($-V$) として測定し、露光部の感光体の表面電位を明部電位 V_L ($-V$) として測定し、これを初期の測定結果とした。なお、評価に用いたデジタル複写機では、露光光源として、発振波長 780 nm のレーザを用いている。

次に、デジタル複写機から表面電位計を取出し、代わりに現像器を搭載し、所定のパターンの試験用画像を3万枚複写させた。その後、再び現像器を取出して現像部位に前述の表面電位計を設け、初期と同様にして、暗部電位 V_o および明部電位 V_L を測定し、これを繰返し使用後の評価結果とした。

(評価2)

実施例1～6および比較例1～7で作製した各電子写真感光体を、市販のレーザビームプリンタ（シャープ株式会社製：DM4501）を正規現像ができるように、また露光光源の光量と感光体の回転周速とを変化させることができるように改造して得られた装置にそれぞれ搭載した。なお、このレーザビームプリンタでは、露光光源として、発振波長 780 nm のレーザを用いている。

感光体の回転周速を変化させることによって、感光体の表面に対する露光の開始から静電潜像の現像の終了までの時間を50ミリ秒（50 msec）、90ミリ秒（msec）または130ミリ秒（msec）に設定し、各設定時間で記録紙上に画像を形成した。得られた画像を目視観察し、画像の品質を評価した。ただし、画像に地汚れの発生が認められた場合には、地汚れが発生しなくなるか、または地汚れの程度が改善されなくなるまで、露光光源の光量を増加させて繰返し画像を形成し、最終的に得られた画像を評価に用いた。なお、以上の評価は、温度 25°C 、相対湿度（Relative Humidity）55%（55% RH）の常温常湿環境下と、温度 5°C 、相対湿度20%（20% RH）の低温低湿環境下とにおいて行った。

以上の評価1および評価2の評価結果を表36に示す。

【表 3 6】

感光体	電荷発生物質	電荷輸送物質	表面電位				画像品質					
			初期		繰返し使用後		25°C, 55%RH			5°C, 20%RH		
			V ₀ (-V)	V _L (-V)	V ₀ (-V)	V _L (-V)	50msec	90msec	130msec	50msec	90msec	130msec
実施例1	オキソチタニウムフタロシアニン(図2)	例示化合物No. 61	620	80	600	90	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例2	オキソチタニウムフタロシアニン(図3)	例示化合物No. 61	630	70	610	90	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例3	オキソチタニウムフタロシアニン(図4)	例示化合物No. 61	610	80	600	100	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例4	オキソチタニウムフタロシアニン(図2)	例示化合物No. 1	600	70	590	90	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例5	オキソチタニウムフタロシアニン(図3)	例示化合物No. 1	610	70	600	80	良好	良好	良好	良好	良好	良好
実施例6	オキソチタニウムフタロシアニン(図4)	例示化合物No. 1	610	80	600	100	良好	良好	良好	良好	良好	良好
比較例1	オキソチタニウムフタロシアニン(図2)	エナミン化合物(15)	580	90	580	100	良好	良好	良好	地汚れ発生	地汚れ発生	良好
比較例2	オキソチタニウムフタロシアニン(図3)	エナミン化合物(15)	590	100	580	100	良好	良好	良好	地汚れ発生	地汚れ発生	良好
比較例3	オキソチタニウムフタロシアニン(図4)	エナミン化合物(15)	590	90	570	110	良好	良好	良好	地汚れ発生	地汚れ発生	良好
比較例4	α型オキソチタニウムフタロシアニン	例示化合物No. 61	620	180	610	310	地汚れ発生	地汚れ発生	良好	地汚れ発生	地汚れ発生	地汚れ発生
比較例5	α型オキソチタニウムフタロシアニン	例示化合物No. 1	610	200	600	320	地汚れ発生	地汚れ発生	良好	地汚れ発生	地汚れ発生	地汚れ発生
比較例6	トリスアゾ原料(16)	例示化合物No. 61	620	230	600	320	良好	良好	良好	地汚れ発生	良好	良好
比較例7	トリスアゾ原料(16)	例示化合物No. 1	630	240	610	350	良好	良好	良好	地汚れ発生	良好	良好

実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 3 と比較例 4 ～ 7 との比較から、電荷発生物質に、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角 2θ （誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） 27.2° に回折ピークを示す特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンを用いた実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 3 の感光体は、電荷発生物質に、前記特定の結晶型以外の結晶型を有する α 型オキシチタニウムフタロシアニンまたは前記構造式（16）で示されるトリスアゾ顔料を用いた比較例 4 ～ 7 の感光体に比べ、明部電位 V_L の絶対値が小さく、応答性に優れることが判った。また実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 3 の感光体は、初期の明部電位 V_L と繰返し使用後の明部電位 V_L との電位差の絶対値が小さく、繰返し使用による応答性の低下が小さいことが判った。

また、表 36 から、実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 3 の感光体のうち、電荷輸送物質に、前記一般式（1）で示されるエナミン化合物を用いた実施例 1 ～ 6 の感光体が搭載された装置では、低温低湿環境下において、感光体の表面に対する露光の開始から静電潜像の現像の終了までの時間を 50 msec または 90 msec として高速で電子写真プロセスを行った場合であっても、高品質の画像が得られることが判った。

一方、電荷輸送物質に、前記一般式（1）に含まれない前記構造式（15）で示されるエナミン化合物を用いた比較例 1 ～ 3 の感光体は、実施例 1 ～ 6 の感光体と同様に、応答性に優れ、かつ繰返し使用による応答性の低下が小さいけれども、比較例 1 ～ 3 の感光体が搭載された装置では、低温低湿環境下において、高速で電子写真プロセスを行った場合、画像に地汚れが発生することが判った。

以上のように、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角 2θ （誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$ ） 27.2° に回折ピークを示す結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンと前記一般式（1）で示されるエナミン化合物とを組合せて感光層に含有させることによって、低温低湿環境下においても高い応答性を示し、小型化され、高速の電子写真プロセスで用いられた場合であっても、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる電子写真感光体を得ることができた。

(実施例 7)

表 3 7 に示す材料をペイントシェーカで 1 0 時間分散し、下引き層用塗工液を調製した。得られた下引き層用塗工液を、直径 3 0 mm、長さ 3 3 5 mm のアルミニウム製円筒状導電性支持体 1 1 の外周面上に膜厚を調整しながら浸漬塗布し、膜厚が 0. 2 μ m の下引き層 1 8 を形成した。なお、塗工後には、熱処理を行わなかった。

次に、表 3 7 に示す材料をペイントシェーカで 2 時間分散し、電荷発生層用塗工液を調製した。得られた電荷発生層用塗工液を、先に形成した下引き層 1 8 の外周面上に浸漬塗布した後、1 2 0 $^{\circ}$ C で 1 0 分間乾燥し、膜厚 0. 2 μ m の電荷発生層 1 5 を形成した。

【表 3 7】

電荷発生層用塗工液	
材料	使用量
オキソチタニウムフタロシアニンと クロロガリウムフタロシアニンとの混晶	2 重量部
ポリビニルブチラル樹脂 (積水化学工業株式会社製：エスレック B L - 1)	2 重量部
シクロヘキサノン	1 0 0 重量部

なお、電荷発生物質 1 2 として用いた表 3 7 に示すオキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶は、特開平 4 - 3 7 2 6 6 3 号公報に記載の実施例 3 に従い、オキソチタニウムフタロシアニン 9 重量部に対してクロロガリウムフタロシアニン 1 重量部を混合し、明確な X 線回折ピークを示さなくなるまで粉碎した後、ジクロロメタン中で直径 1 mm のガラスビーズと共にミリング処理することによって製造した。得られたオキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶は、X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差： $2\theta \pm 0. 2^{\circ}$) $9. 3^{\circ}$ 、 $10. 6^{\circ}$ 、 $13. 3^{\circ}$ 、 $15. 1^{\circ}$ および $26. 3^{\circ}$ に強い回折ピークを示した。

次に、表 3 5 に示す材料を攪拌して溶解させ、電荷輸送層用塗工液を調製した。なお、電荷輸送物質 1 3 には、前述の表 9 に示す例示化合物 No. 6 1 のエナミン化合物を用いた。得られた電荷輸送層用塗工液を、先に形成した電荷発生層 1 5 の外周面上に浸漬塗布した後、110℃で60分間乾燥し、膜厚 25 μ m の電荷輸送層 1 6 を形成した。

以上のようにして、本発明の要件を満足する図 5 に示す構成の電子写真感光体を作製した。

(実施例 8)

実施例 7 において、電荷発生物質 1 2 に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンとの混晶を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光体を作製した。

なお、本実施例で用いたオキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンとの混晶は、特開平 4-372663 号公報に記載の実施例 1 9 に従い、オキソチタニウムフタロシアニン 9 重量部に対してクロロインジウムフタロシアニン 1 重量部を混合し、明確な X 線回折ピークを示さなくなるまで粉碎した後、ジクロロメタン中で直径 1 mm のガラスビーズと共にミリング処理することによって製造した。得られたオキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンとの混晶は、X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.6° 、 16.4° 、 22.4° 、 25.5° および 28.6° に強い回折ピークを示した。

(実施例 9)

実施例 7 において、電荷発生物質 1 2 に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、オキソチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとの混晶を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光体を作製した。

なお、本実施例で用いたオキソチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとの混晶は、特開 2000-313819 号公報に記載の合成例 5 に従い、

オキソチタニウムフタロシアニン 7 重量部に対して無金属フタロシアニン 3 重量部を混合し、アシッドペースティング法で非晶化した後、水中でナフタレンと共に加熱攪拌することによって製造した。得られたオキソチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとの混晶は、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.0° 、 9.0° 、 14.1° 、 18.0° 、 23.7° および 27.3° に回折ピークを示した。

(実施例 10)

実施例 7 において、電荷発生物質 12 に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、オキソチタニウムフタロシアニン 1 重量部および X 型無金属フタロシアニン (大日本インキ化学工業株式会社製: Fastogen Blue 8120BS) 1 重量部を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光体を作製した。

なお、本実施例で用いたオキソチタニウムフタロシアニンは、特開 2000-129155 号公報に記載の製造例 1 に従い、ジクロロチタニウムフタロシアニンを加水分解して得られる Y 型オキソチタニウムフタロシアニン粗結晶を、メチルエチルケトン中で直径 2 mm のガラスビーズと共にミリング処理し、メタノールで洗浄した後、乾燥することによって製造した。得られたオキソチタニウムフタロシアニンは、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.3° 、 9.4° 、 9.6° 、 11.6° 、 13.3° 、 17.9° 、 24.1° および 27.2° に主要な回折ピークを示し、前記回折ピークのうち、 9.4° の回折ピークと 9.6° の回折ピークとが重なった回折ピーク束が最大強度を示し、かつ 27.2° の回折ピークが 2 番目に高い強度を示した。

(実施例 11)

実施例 7 において、電荷発生物質 12 に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、X 型無金属フタロシアニン (大日本インキ化学工業株式会社製: Fastogen Blue 8120BS) を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光体を作製した。

(実施例 1 2)

実施例 7 において、電荷輸送物質 1 3 に、例示化合物 No. 6 1 に代えて、前述の表 1 に示す例示化合物 No. 1 を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光体を作製した。

(実施例 1 3)

実施例 7 において、電荷発生物質 1 2 に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、実施例 8 で用いたオキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンとの混晶を用い、電荷輸送物質 1 3 に、例示化合物 No. 6 1 に代えて、例示化合物 No. 1 を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光体を作製した。

(実施例 1 4)

実施例 7 において、電荷発生物質 1 2 に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、実施例 9 で用いたオキソチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとの混晶を用い、電荷輸送物質 1 3 に、例示化合物 No. 6 1 に代えて、例示化合物 No. 1 を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光体を作製した。

(実施例 1 5)

実施例 7 において、電荷発生物質 1 2 に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、実施例 1 0 で用いたオキソチタニウムフタロシアニン 1 重量部および X 型無金属フタロシアニン（大日本インキ化学工業株式会社製：Fastogen Blue 8 1 2 0 B S）1 重量部を用い、電荷輸送物質 1 3 に、例示化合物 No. 6 1 に代えて、例示化合物 No. 1 を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光体を作製した。

(実施例 1 6)

実施例 7 において、電荷発生物質 1 2 に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、X 型無金属フタロシアニン

(大日本インキ化学工業株式会社製：Fastogen Blue 8120BS)を用い、電荷輸送物質13に、例示化合物No. 61に代えて、例示化合物No. 1を用いる以外は、実施例7と同様にして、本発明の要件を満足する電子写真感光体を作製した。

(比較例8)

実施例7において、電荷輸送物質13に、例示化合物No. 61に代えて、前記構造式(15)で示されるエナミン化合物を用いる以外は、実施例7と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

(比較例9)

実施例7において、電荷発生物質12に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、実施例8で用いたオキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンとの混晶を用い、電荷輸送物質13に、例示化合物No. 61に代えて、前記構造式(15)で示されるエナミン化合物を用いる以外は、実施例7と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

(比較例10)

実施例7において、電荷発生物質12に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、実施例9で用いたオキソチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとの混晶を用い、電荷輸送物質13に、例示化合物No. 61に代えて、前記構造式(15)で示されるエナミン化合物を用いる以外は、実施例7と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

(比較例11)

実施例7において、電荷発生物質12に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、実施例10で用いたオキソチタニウムフタロシアニン1重量部およびX型無金属フタロシアニン(大日本インキ化学工業株式会社製：Fastogen Blue 8120BS)1重量部を用い、電荷輸送物質13に、例示化合物No. 61に代えて、前記構造式(15)で示される

エナミン化合物を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

(比較例 1 2)

実施例 7 において、電荷発生物質 1 2 に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、X 型無金属フタロシアニン

(大日本インキ化学工業株式会社製: Fastogen Blue 8 1 2 0 B S) を用い、電荷輸送物質 1 3 に、例示化合物 No. 6 1 に代えて、前記構造式 (1 5) で示されるエナミン化合物を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

(比較例 1 3)

実施例 7 において、電荷発生物質 1 2 に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、X 線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.5° 、 12.3° 、 16.3° 、 25.3° および 28.7° に回折ピークを示す、いわゆる α 型オキソチタニウムフタロシアニンを用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

(比較例 1 4)

実施例 7 において、電荷発生物質 1 2 に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、比較例 1 3 で用いた α 型オキソチタニウムフタロシアニンを用い、電荷輸送物質 1 3 に、例示化合物 No. 6 1 に代えて、例示化合物 No. 1 を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

(比較例 1 5)

実施例 7 において、電荷発生物質 1 2 に、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、前記構造式 (1 6) で示されるトリスアゾ顔料を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

(比較例 1 6)

実施例 7 において、電荷発生物質 1 2 に、オキシチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶に代えて、前記構造式 (1 6) で示されるトリスアゾ顔料を用い、電荷輸送物質 1 3 に、例示化合物 No. 6 1 に代えて、例示化合物 No. 1 を用いる以外は、実施例 7 と同様にして、本発明の要件を満足しない電子写真感光体を作製した。

< 評価 3 >

実施例 7 ~ 1 6 および比較例 8 ~ 1 6 で作製した各電子写真感光体について、上述の評価 1 と同様にして評価した。

< 評価 4 >

実施例 7 ~ 1 6 および比較例 8 ~ 1 6 で作製した各電子写真感光体について、上述の評価 2 と同様にして評価した。

以上の評価 3 および評価 4 の評価結果を表 3 8 に示す。

【表 38】

感光体	電荷発生物質	電荷輸送物質	表面電位		画像品質					
			初期		繰返し使用後		25℃, 55%RH			5℃, 20%RH
			Vo(-V)	VL(-V)	Vo(-V)	VL(-V)	50msec	90msec	50msec	
実施例7	オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンの混合物	例示化合物No. 61	610	70	610	90	良好	良好	良好	良好
実施例8	オキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンの混合物	例示化合物No. 61	620	80	600	80	良好	良好	良好	良好
実施例9	オキソチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンの混合物	例示化合物No. 61	600	150	590	160	良好	良好	良好	良好
実施例10	オキソチタニウムフタロシアニン、X型無金属フタロシアニン	例示化合物No. 61	610	120	600	130	良好	良好	良好	良好
実施例11	X型無金属フタロシアニン	例示化合物No. 61	600	210	590	230	良好	良好	良好	良好
実施例12	オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンの混合物	例示化合物No. 1	610	80	600	90	良好	良好	良好	良好
実施例13	オキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンの混合物	例示化合物No. 1	610	80	590	100	良好	良好	良好	良好
実施例14	オキソチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンの混合物	例示化合物No. 1	620	160	600	180	良好	良好	良好	良好
実施例15	オキソチタニウムフタロシアニン、X型無金属フタロシアニン	例示化合物No. 1	610	130	610	140	良好	良好	良好	良好
実施例16	X型無金属フタロシアニン	例示化合物No. 1	610	220	600	240	良好	良好	良好	良好
比較例8	オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンの混合物	エナミン化合物(16)	600	110	580	130	良好	良好	良好	良好
比較例9	オキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンの混合物	エナミン化合物(16)	610	100	580	110	良好	良好	良好	良好
比較例10	オキソチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンの混合物	エナミン化合物(16)	600	170	580	190	良好	良好	良好	良好
比較例11	オキソチタニウムフタロシアニン、X型無金属フタロシアニン	エナミン化合物(16)	610	150	600	170	良好	良好	良好	良好
比較例12	X型無金属フタロシアニン	エナミン化合物(16)	600	250	570	270	良好	良好	良好	良好
比較例13	α型オキソチタニウムフタロシアニン	例示化合物No. 61	620	180	610	310	良好	良好	良好	良好
比較例14	α型オキソチタニウムフタロシアニン	例示化合物No. 1	610	200	600	320	良好	良好	良好	良好
比較例15	トリスアゾ顔料(16)	例示化合物No. 61	620	230	600	320	良好	良好	良好	良好
比較例16	トリスアゾ顔料(16)	例示化合物No. 1	630	240	610	350	良好	良好	良好	良好

表 38 から、電荷発生物質にオキソチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニンまたは無金属フタロシアニンを用い、電荷輸送物質に前記

一般式（１）で示されるエナミン化合物を用いた実施例 7～16 の感光体が搭載された装置では、低温低湿環境下において、感光体の表面に対する露光の開始から静電潜像の現像の終了までの時間を 90 msec 以下に設定して高速で電子写真プロセスを行った場合であっても、高品質の画像が得られることが判った。また実施例 7～16 の感光体は、初期の明部電位 V_L と繰返し使用後の明部電位 V_L との差が小さく、繰返し使用による応答性の低下が小さいことが判った。

一方、電荷輸送物質に、前記一般式（１）に含まれない前記構造式（１５）で示されるエナミン化合物を用いた比較例 8～12 の感光体が搭載された装置では、低温低湿環境下において、感光体の表面に対する露光の開始から静電潜像の現像の終了までの時間を 90 msec 以下に設定して画像を形成すると、画像に地汚れが発生することが判った。

また、電荷発生物質に α 型オキシチタニウムフタロシアニンのみを用いた比較例 13, 14 の感光体が搭載された装置では、感光体の表面に対する露光の開始から静電潜像の現像の終了までの時間を 90 msec 以下に設定して画像を形成すると、常温常湿環境下および低温低湿環境下のいずれにおいても、画像に地汚れが発生することが判った。特に、低温低湿環境下では、感光体の表面に対する露光の開始から静電潜像の現像の終了までの時間を 130 msec に設定した場合であっても、画像に地汚れが発生した。表面電位については、比較例 13, 14 の感光体は、初期の明部電位 V_L と繰返し使用後の明部電位 V_L との差が大きく、繰返し使用による応答性の低下が大きいことが判った。

また、電荷発生物質に前記構造式（１６）で示されるトリスアゾ顔料を用いた比較例 15, 16 の感光体が搭載された装置では、低温低湿環境下において、感光体の表面に対する露光の開始から静電潜像の現像の終了までの時間を 50 msec に設定して画像を形成すると、画像に地汚れが発生することが判った。表面電位については、比較例 15, 16 の感光体は、比較例 13, 14 の感光体と同様に、初期の明部電位 V_L と繰返し使用後の明部電位 V_L との差が大きく、繰返し使用による応答性の低下が大きいことが判った。

以上のように、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロ

シアニンまたは無金属フタロシアニンと、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物とを組合せて感光層に含有させることによって、低温低湿環境下においても高い応答性を示し、小型化され、高速の電子写真プロセスで用いられた場合であっても、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる電子写真感光体を得ることができた。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。したがって、前述の実施形態は、あらゆる点で単なる例示に過ぎず、本発明の範囲は、請求の範囲に示すものであって、明細書本文には何ら拘束されない。

さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

【産業上の利用可能性】

以上のように本発明によれば、感光層には、電荷発生能力および電荷注入効率の高い特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンと、電荷輸送能力の高い特定の構造を有するエナミン化合物とが含有されるので、低温低湿環境下においても高い応答性を示し、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することができ、電子写真装置の小型化と画像形成速度の高速化とを両立させることのできる電子写真感光体を得ることができる。

また本発明によれば、感光層には、特に高い電荷輸送能力を有し、かつ合成が比較的容易で収率が高く、安価に製造することのできる特定の構造を有するエナミン化合物が含有されるので、さらに高い応答性を有する電子写真感光体を低い製造原価で製造することができる。

また本発明によれば、感光層には、近赤外光や赤色光などの長波長域の光に対して特に高い感度を示し、かつ他の結晶型への転移が起こりにくい特定の結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンが含有されるので、デジタルの電子写真装置に最適な感光波長域を有し、かつ繰返し使用における特性安定性に優れた電子写真感光体を得ることができる。

また本発明によれば、感光層には、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二

種以上の金属フタロシアニンと、特定の構造を有する電荷輸送能力の高いエナミン化合物とが含有されるので、低温低湿環境下においても高い応答性を示し、小型化され、高速の電子写真プロセスで用いられた場合であっても、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することができ、電子写真装置の小型化と画像形成速度の高速化とを両立させることのできる電子写真感光体を得ることができる。またオキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの比率を変化させることによって、所望の感光波長域を有する電子写真感光体を容易に得ることができる。

また本発明によれば、感光層には、オキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの混晶が含有されるので、繰返し使用された場合の応答性の低下を抑え、繰返し使用における特性安定性に優れる電子写真感光体を得ることができるとともに、塗工によって感光層を形成する際に、塗工液の経時安定性を向上させ、電子写真感光体の品質安定性および生産性を向上させることができる。

また本発明によれば、感光層には、オキソチタニウムフタロシアニンと特定の金属フタロシアニンとの混晶が含有されるので、半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に好適な感光波長域を有する電子写真感光体を得ることができる。

また本発明によれば、感光層には、無金属フタロシアニンと、特定の構造を有する電荷輸送能力の高いエナミン化合物とが含有されるので、低温低湿環境下においても高い応答性を示し、小型化され、高速の電子写真プロセスで用いられた場合であっても、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することができ、電子写真装置の小型化と画像形成速度の高速化とを両立させることのできる電子写真感光体を得ることができる。

また本発明によれば、感光層には、X型無金属フタロシアニンが含有されるので、半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に好適な感光波長域を有する電子写真感光体を得ることができる。

また本発明によれば、感光層には、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとが含有されるので、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとの比率を変化させることによって、所望の感光波長域を有する電子写真感光体を容易に得ることができる。

また本発明によれば、感光層には、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとの混晶が含有されるので、繰返し使用された場合の応答性の低下を抑え、繰返し使用における特性安定性に優れる電子写真感光体を得ることができるとともに、塗工によって感光層を形成する際に、塗工液の経時安定性を向上させ、電子写真感光体の品質安定性および生産性を向上させることができる。

また本発明によれば、感光層には、無金属フタロシアニンとオキシチタニウムフタロシアニンとが含有されるので、半導体レーザまたは発光ダイオードなどから出射される長波長域の光を露光に用いるデジタルの電子写真装置に好適な感光波長域を有する電子写真感光体を得ることができる。

また本発明によれば、低温低湿環境下においても高い応答性を示す電子写真感光体が用いられるので、電子写真感光体の表面に対する露光の開始から静電潜像の現像の終了までの時間が短い場合であっても、低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することができる。

また本発明によれば、低温低湿環境下においても高い応答性を示す電子写真感光体を備えるので、画像形成速度が速く、かつ低温低湿環境下などの各種の環境下において高品質の画像を提供することのできる信頼性の高い電子写真装置を実現することが可能である。

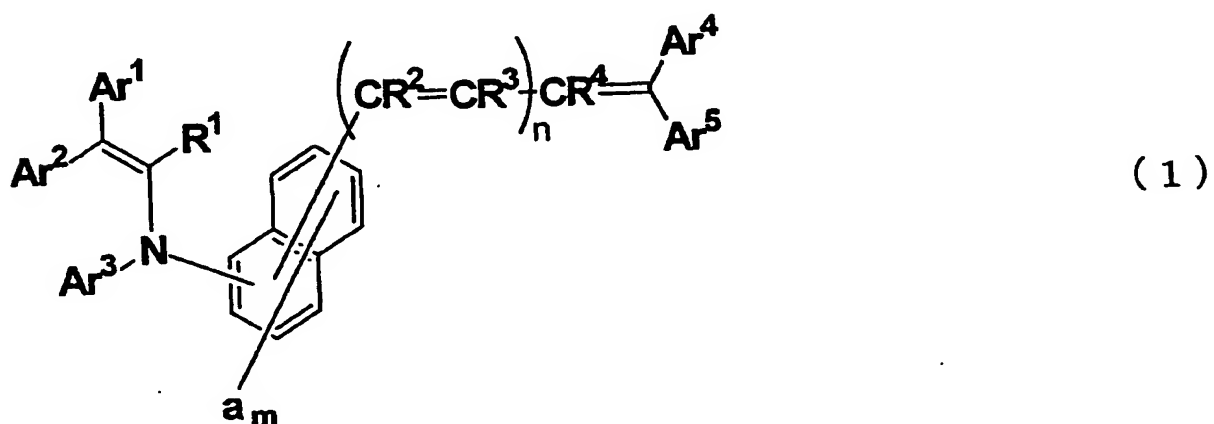
また本発明によれば、円筒状または円柱状の電子写真感光体の直径が好適な範囲に選択されるので、電子写真装置を小型化することができる。

請 求 の 範 囲

1. 導電性材料から成る導電性支持体と、

前記導電性支持体上に設けられ、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角 2θ (誤差： $2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.2° に回折ピークを示す結晶型を有するオキソチタニウムフタロシアニンおよび下記一般式(1)で示されるエナミン化合物を含有する感光層とを有することを特徴とする電子写真感光体。

【化21】

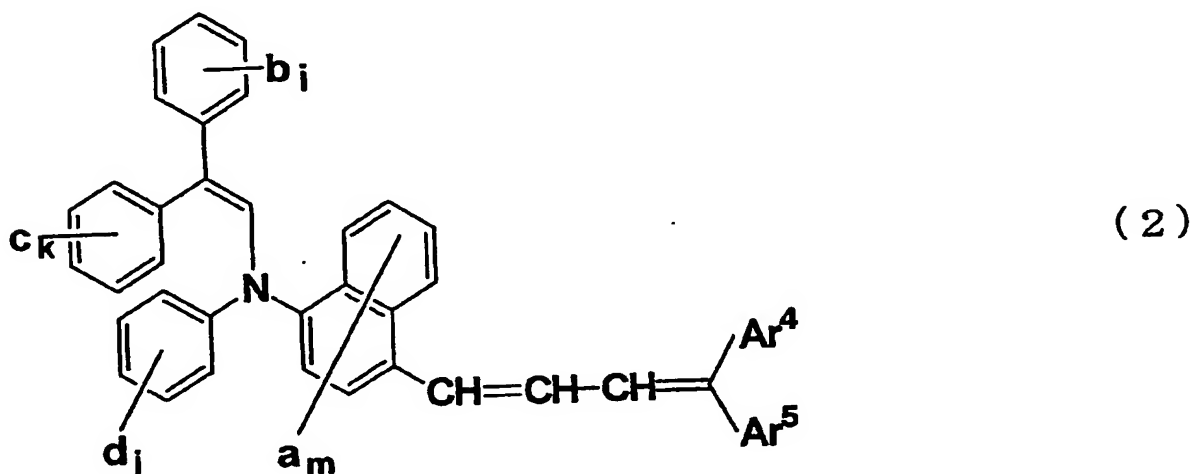


(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。 Ar^3 は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 Ar^4 および Ar^5 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、 Ar^4 および Ar^5 が共に水素原子になることはない。 Ar^4 および Ar^5 は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造を形成してもよい。 a は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 m は1～6の整数を示す。 m が2以上のとき、複数の a は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基

を示す。R²、R³およびR⁴は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す。nは0～3の整数を示し、nが2または3のとき、複数のR²は同一でも異なってもよく、複数のR³は同一でも異なってもよい。ただし、nが0のとき、Ar³は置換基を有してもよい複素環基を示す。)

2. 前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、下記一般式(2)で示されるエナミン化合物であることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。

【化 2 2】



(式中、b, cおよびdは、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、i, kおよびjは、それぞれ1～5の整数を示す。iが2以上のとき、複数のbは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。またkが2以上のとき、複数のcは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。またjが2以上のとき、複数のdは、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。Ar⁴, Ar⁵, aおよびmは、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

3. 前記オキシチタニウムフタロシアニンは、

X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.3° 、 9.4° 、 9.6° 、 11.6° 、 13.3° 、 17.9° 、 24.1° および 27.2° に主要な回折ピークを示し、前記回折ピークのうち、 9.4° の回折ピークと 9.6° の回折ピークとが重なった回折ピーク束が最大強度を示し、かつ 27.2° の回折ピークが2番目に高い強度を示す結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項1または2記載の電子写真感光体。

4. 前記オキシチタニウムフタロシアニンは、

X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.5° 、 9.7° 、 11.7° 、 15.0° 、 23.5° 、 24.1° および 27.3° に主要な回折ピークを示す結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項1または2記載の電子写真感光体。

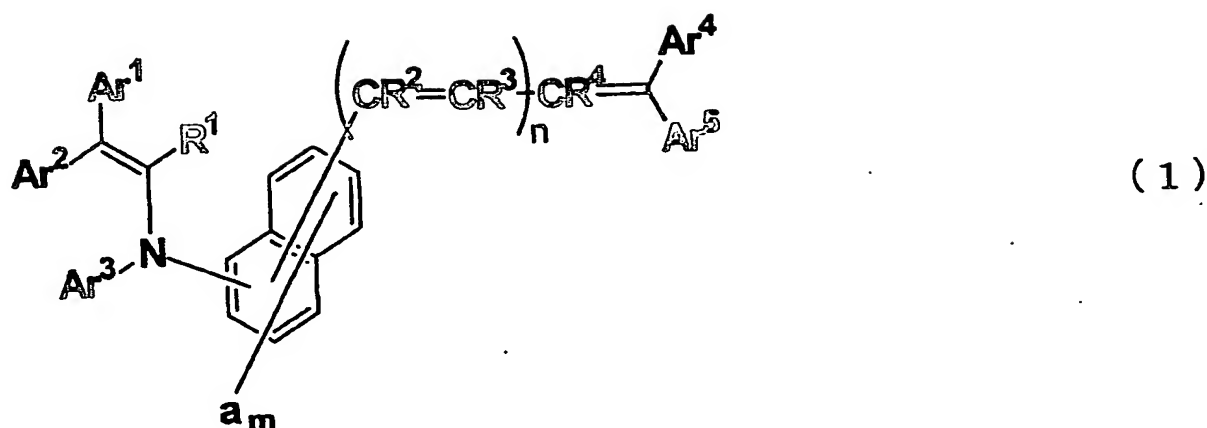
5. 前記オキシチタニウムフタロシアニンは、

X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 2θ (誤差: $2\theta \pm 0.2^\circ$) 9.0° 、 14.2° 、 23.9° および 27.1° に主要な回折ピークを示す結晶型を有するオキシチタニウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項1または2記載の電子写真感光体。

6. 導電性材料から成る導電性支持体と、

前記導電性支持体上に設けられ、オキシチタニウムフタロシアニンを含む二種以上の金属フタロシアニンおよび下記一般式(1)で示されるエナミン化合物を含有する感光層とを有することを特徴とする電子写真感光体。

【化 2 3】



(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、それぞれ置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を示す。 Ar^3 は、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 Ar^4 および Ar^5 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基、置換基を有してもよいアラルキル基または置換基を有してもよいアルキル基を示す。ただし、 Ar^4 および Ar^5 が共に水素原子になることはない。 Ar^4 および Ar^5 は、原子または原子団を介して互いに結合し、環構造を形成してもよい。 a は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 m は1～6の整数を示す。 m が2以上のとき、複数の a は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 R^1 は、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有してもよいアルキル基を示す。 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環基または置換基を有してもよいアラルキル基を示す。 n は0～3の整数を示し、 n が2または3のとき、複数の R^2 は同一でも異なってもよく、複数の R^3 は同一でも異なってもよい。ただし、 n が0のとき、 Ar^3 は置換基を有してもよい複素環基を示す。)

7. 前記金属フタロシアニンは、オキソチタニウムフタロシアニンとオキソチタニウムフタロシアニン以外の金属フタロシアニンとの混晶であることを特徴とする請求項6記載の電子写真感光体。

8. 前記混晶は、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロガリウムフタロシアニンとの混晶であることを特徴とする請求項7記載の電子写真感光体。

9. 前記混晶は、オキソチタニウムフタロシアニンとクロロインジウムフタロシアニンとの混晶であることを特徴とする請求項7記載の電子写真感光体。

10. 導電性材料から成る導電性支持体と、

前記導電性支持体上に設けられ、無金属フタロシアニンおよび前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を含有する感光層とを有することを特徴とする電子写真感光体。

11. 前記無金属フタロシアニンは、X型無金属フタロシアニンであることを特徴とする請求項10記載の電子写真感光体。

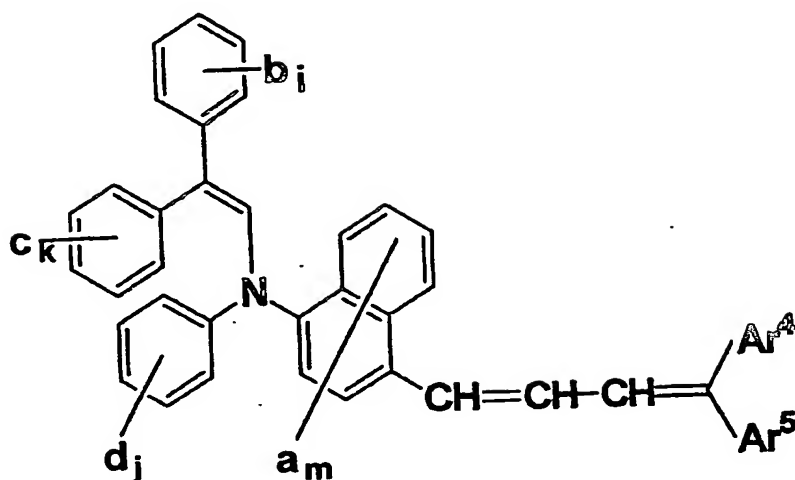
12. 前記感光層は、さらに金属フタロシアニンを含有することを特徴とする請求項10または11記載の電子写真感光体。

13. 前記無金属フタロシアニンおよび前記金属フタロシアニンは、無金属フタロシアニンと金属フタロシアニンとの混晶であることを特徴とする請求項12記載の電子写真感光体。

14. 前記金属フタロシアニンは、オキソチタニウムフタロシアニンであることを特徴とする請求項12または13記載の電子写真感光体。

15. 前記一般式(1)で示されるエナミン化合物は、下記一般式(2)で示されるエナミン化合物であることを特徴とする請求項6～14のうちのいずれか1つに記載の電子写真感光体。

【化 2 4】



(2)

(式中、 b 、 c および d は、それぞれ置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 i 、 k および j は、それぞれ1～5の整数を示す。 i が2以上のとき、複数の b は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。また k が2以上のとき、複数の c は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。また j が2以上のとき、複数の d は、同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 Ar^4 、 Ar^5 、 a および m は、前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

16. 電子写真感光体の表面を帯電させる工程と、帯電された前記表面に対して露光を施し、静電潜像を形成する工程と、前記静電潜像を現像する工程とを含む電子写真画像形成方法であって、

前記電子写真感光体には、請求項1～15のいずれかに記載の電子写真感光体が用いられることを特徴とする電子写真画像形成方法。

17. 前記電子写真感光体の表面に対する露光の開始から前記静電潜像の現像の終了までの時間は、90ミリ秒(90 msec)以下であることを特徴とする請求項16記載の電子写真画像形成方法。

18. 請求項1～15のいずれかに記載の電子写真感光体と、

前記電子写真感光体の表面を帯電させる帯電手段と、
帯電された前記表面に対して露光を施す露光手段と、
露光によって形成される静電潜像を現像する現像手段とを備えることを特徴とする電子写真装置。

19. 請求項1～15のいずれかに記載の電子写真感光体であって装置本体に回転自在に支持される電子写真感光体と、

前記電子写真感光体を回転周速 V_p で回転駆動させる感光体駆動手段と、

前記電子写真感光体の外周面を帯電させる帯電手段と、

帯電された前記外周面に対して露光を施す露光手段と、

露光によって形成される静電潜像を現像する現像手段と、

前記露光手段による露光位置から前記現像手段による現像位置までの前記電子写真感光体の外周面に沿った距離 L を前記回転周速 V_p で除した値 $d (= L / V_p)$ が90ミリ秒(90 msec)以下になるように、前記感光体駆動手段の動作を制御する制御手段とを備えることを特徴とする電子写真装置。

20. 前記電子写真感光体は、円筒状または円柱状の形状を有し、

前記電子写真感光体の直径は、24mm以上40mm以下であることを特徴とする請求項19記載の電子写真装置。

FIG. 1A

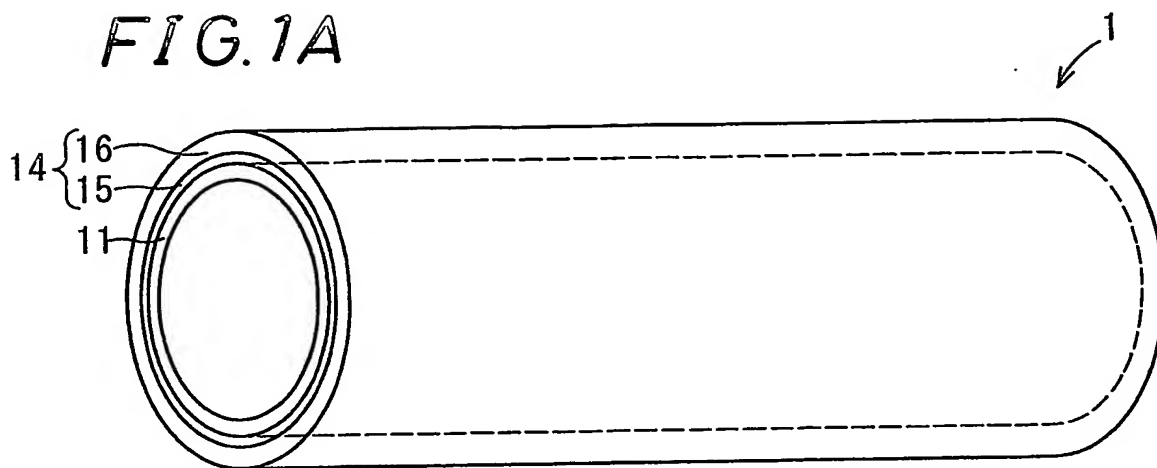


FIG. 1B

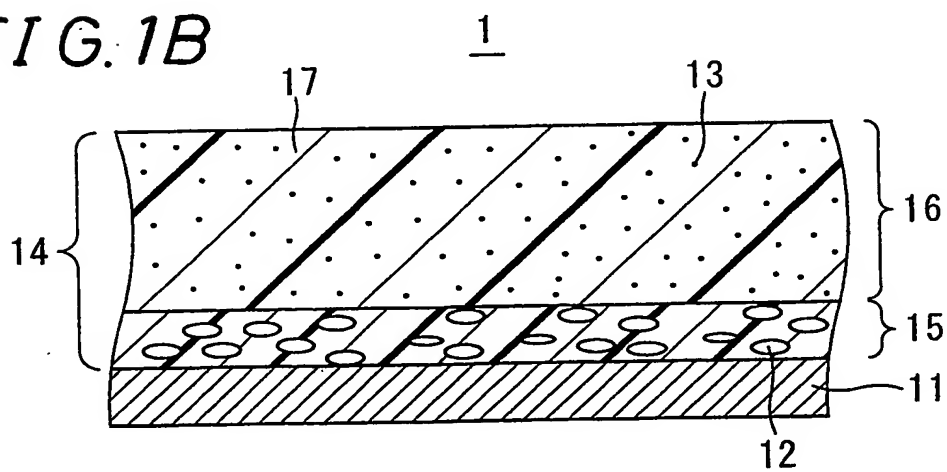


FIG. 2

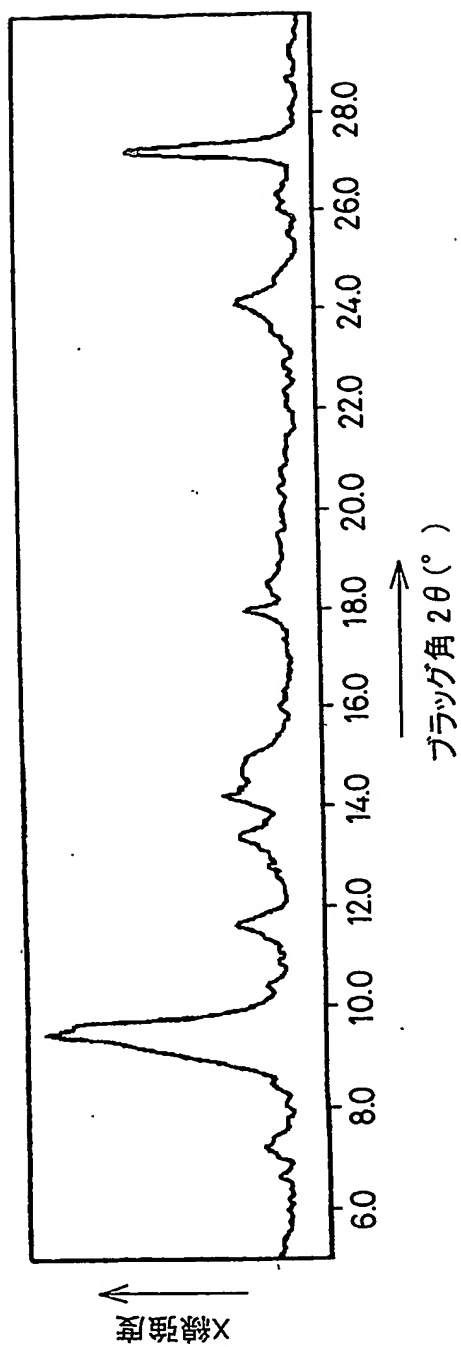


FIG.3

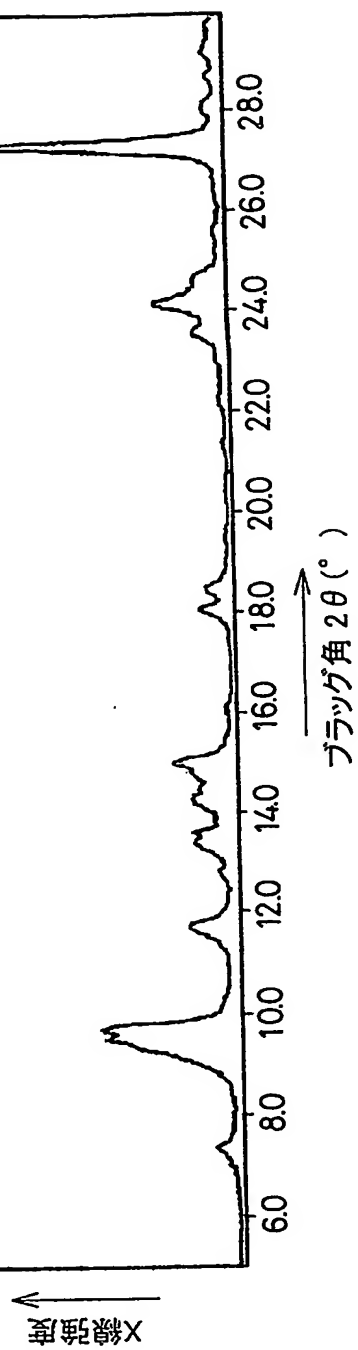


FIG. 4

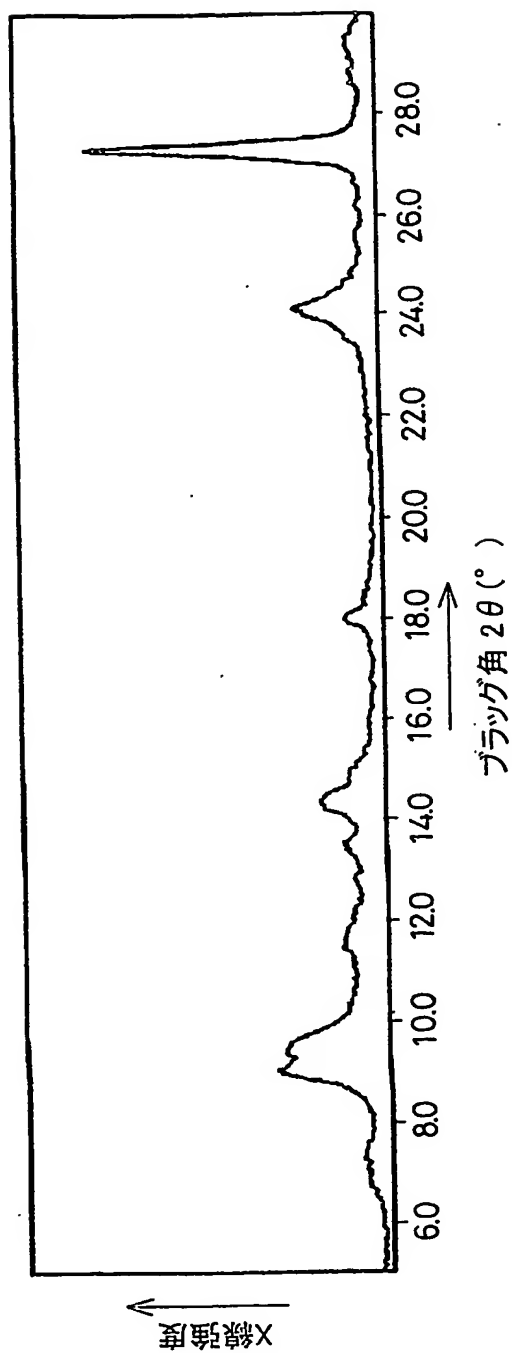


FIG. 5

2

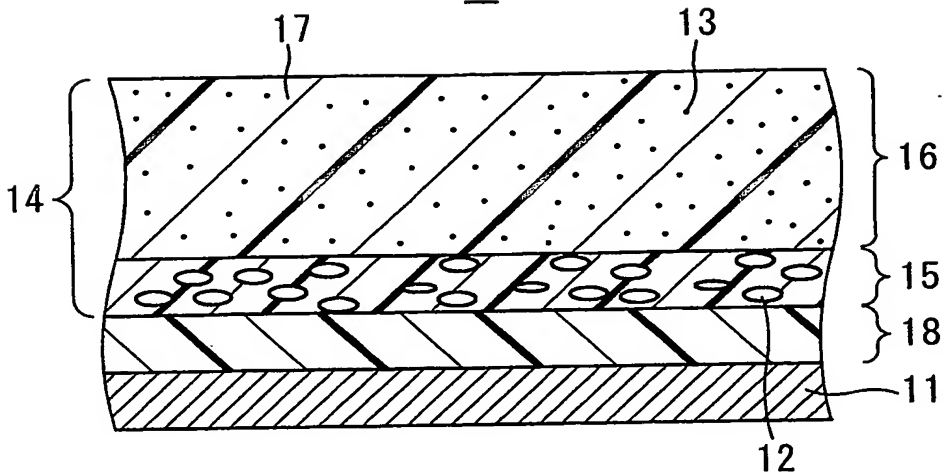


FIG. 6

3

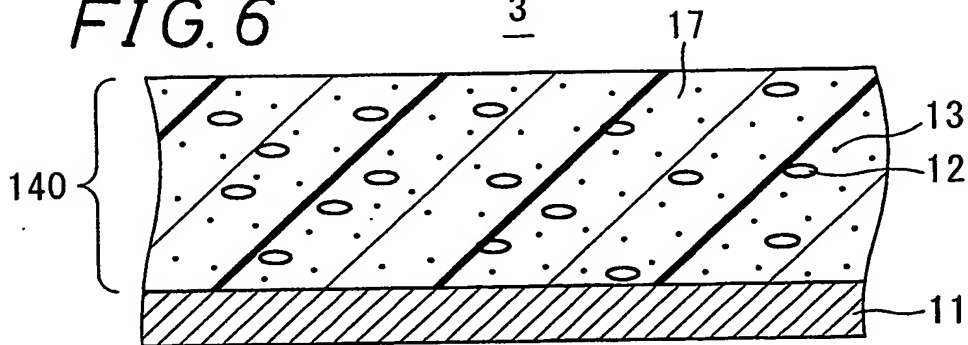


FIG. 7

100

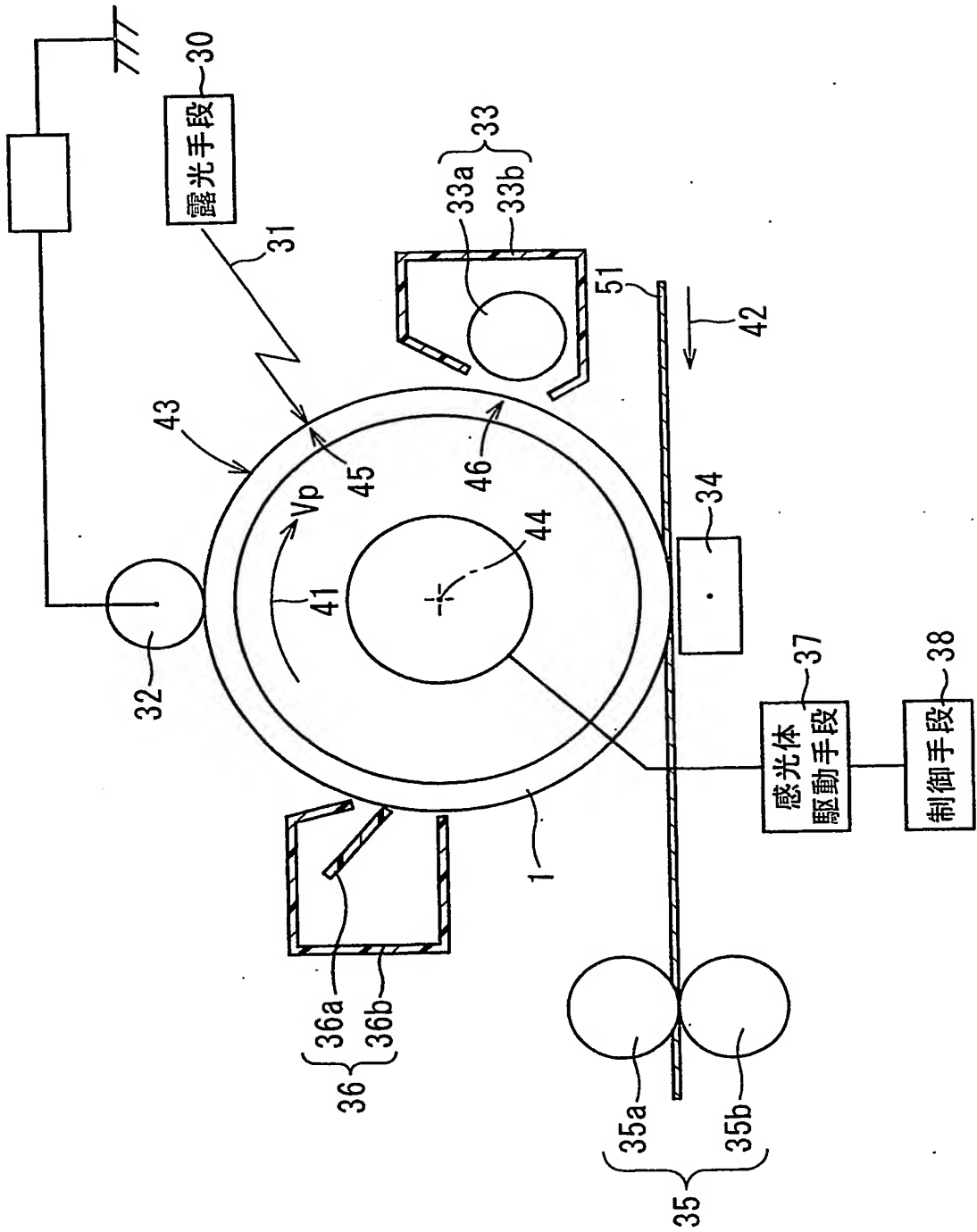


FIG. 8

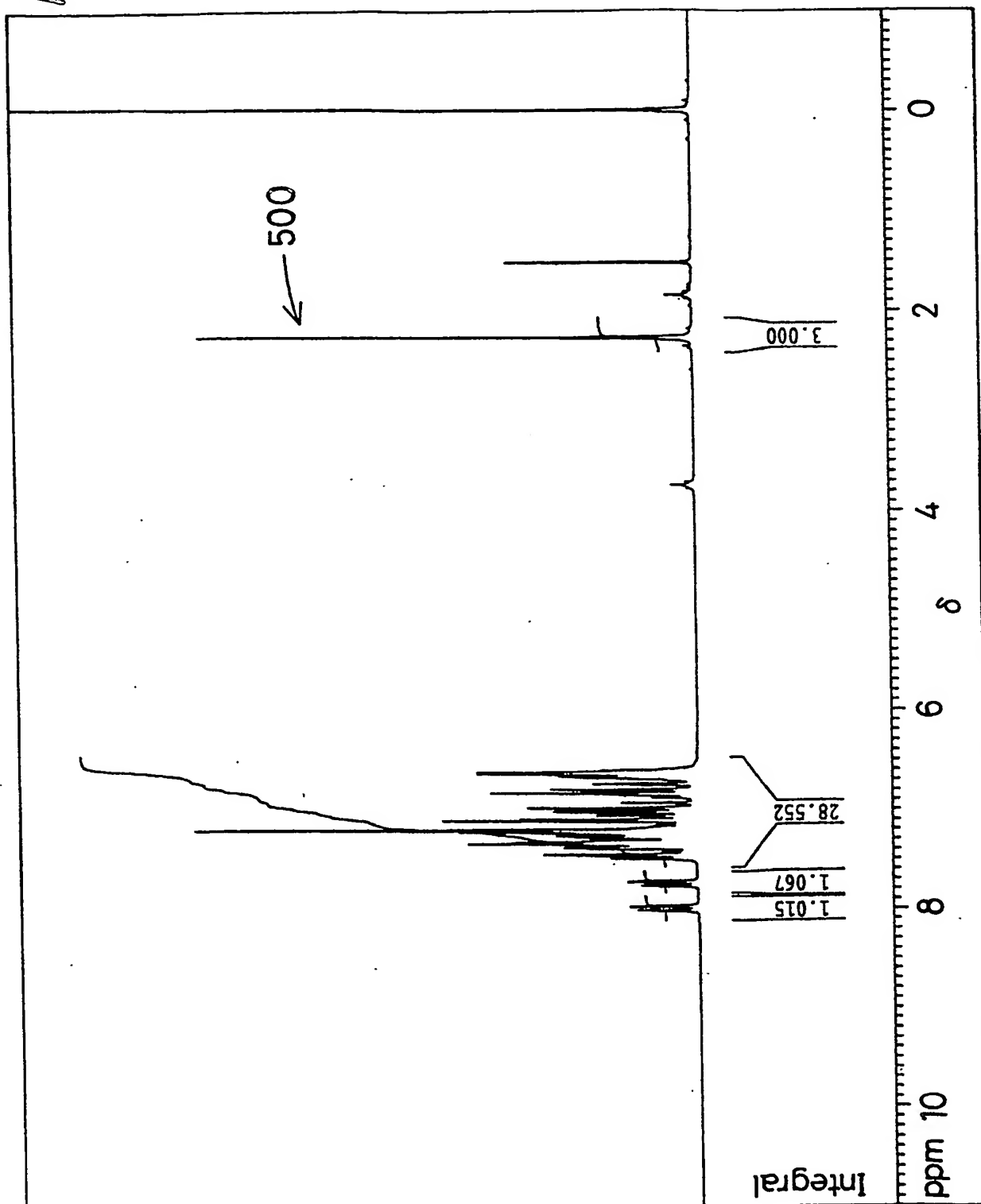


FIG.9

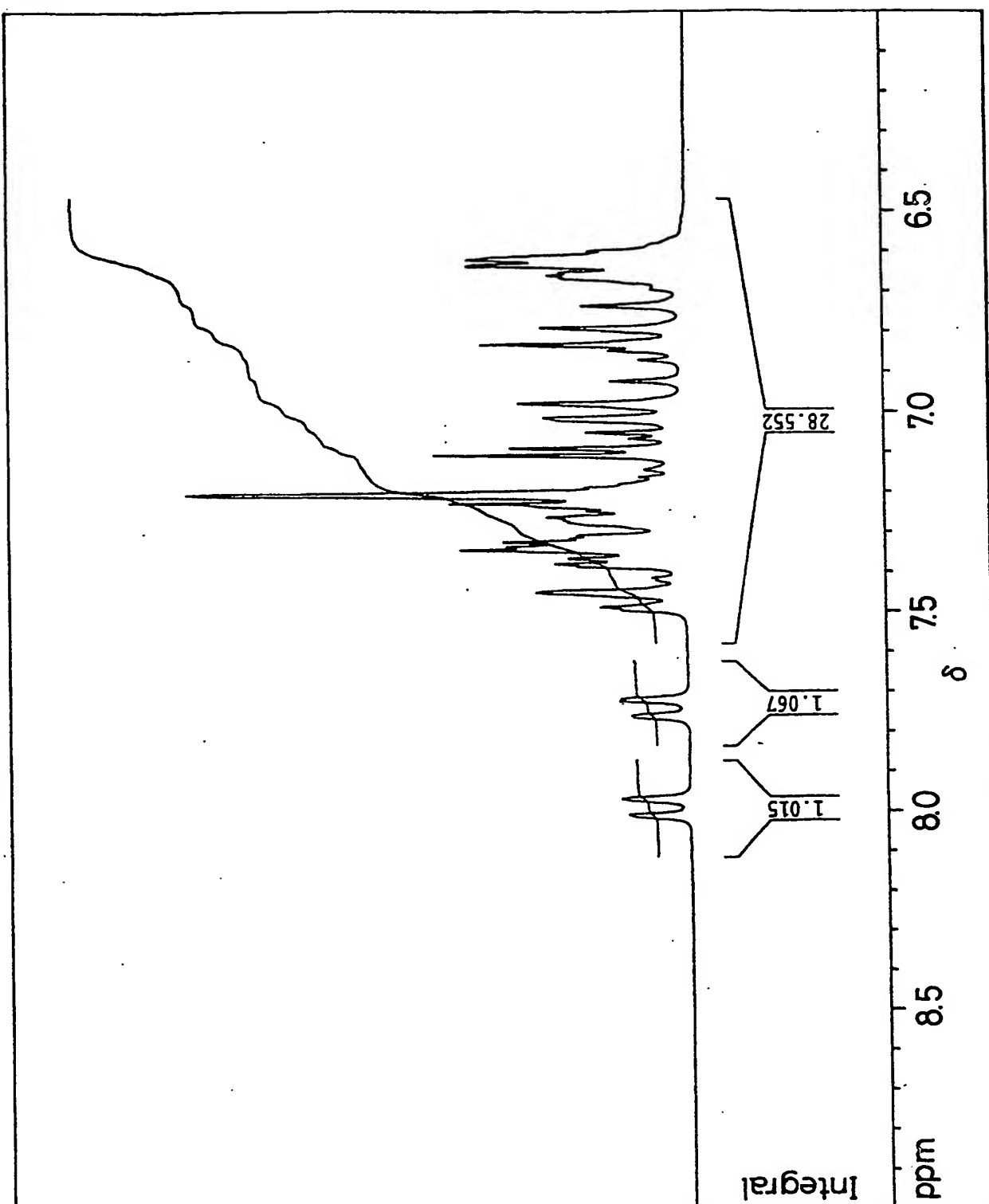


FIG. 10

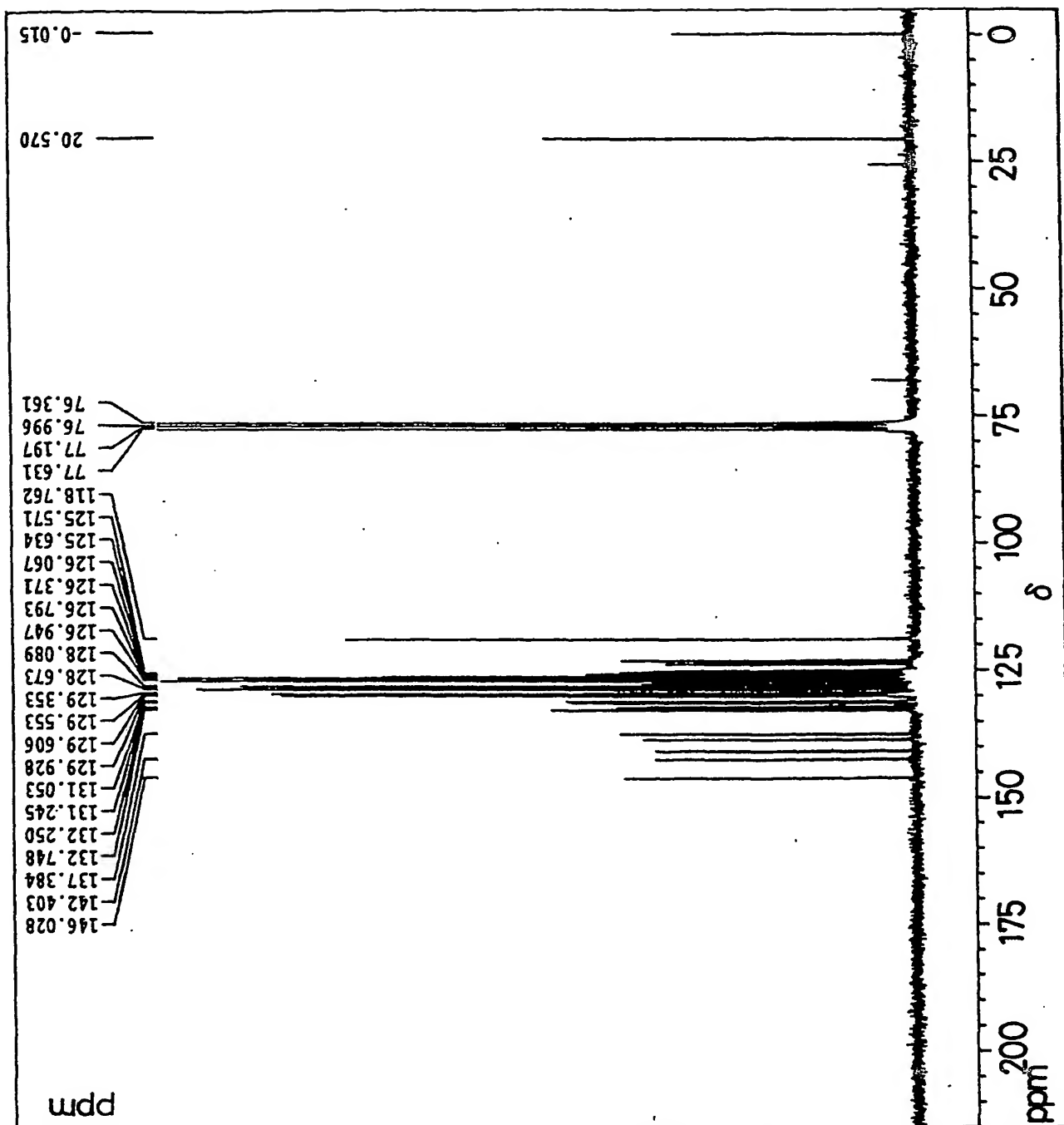


FIG. 11

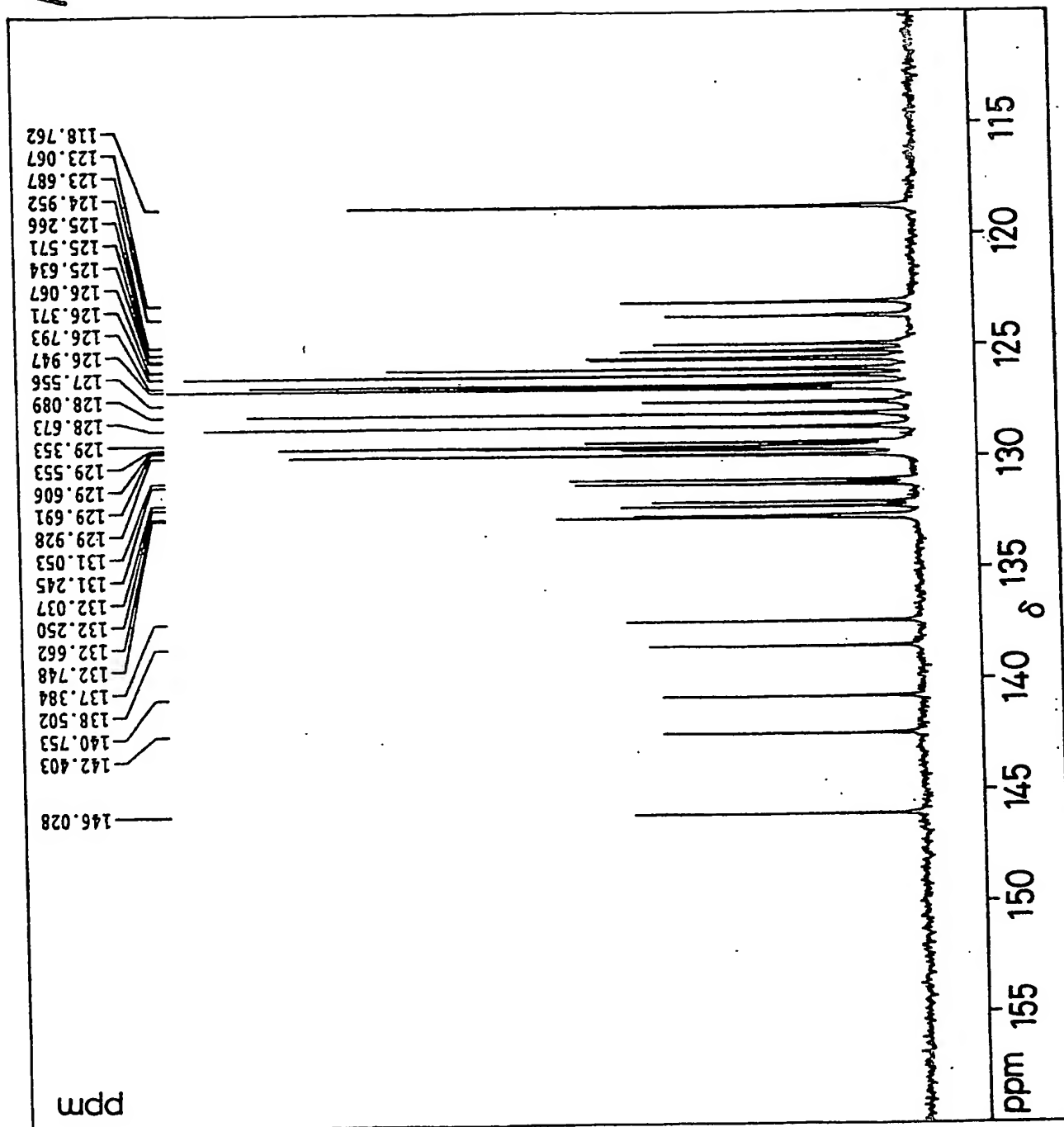


FIG. 12

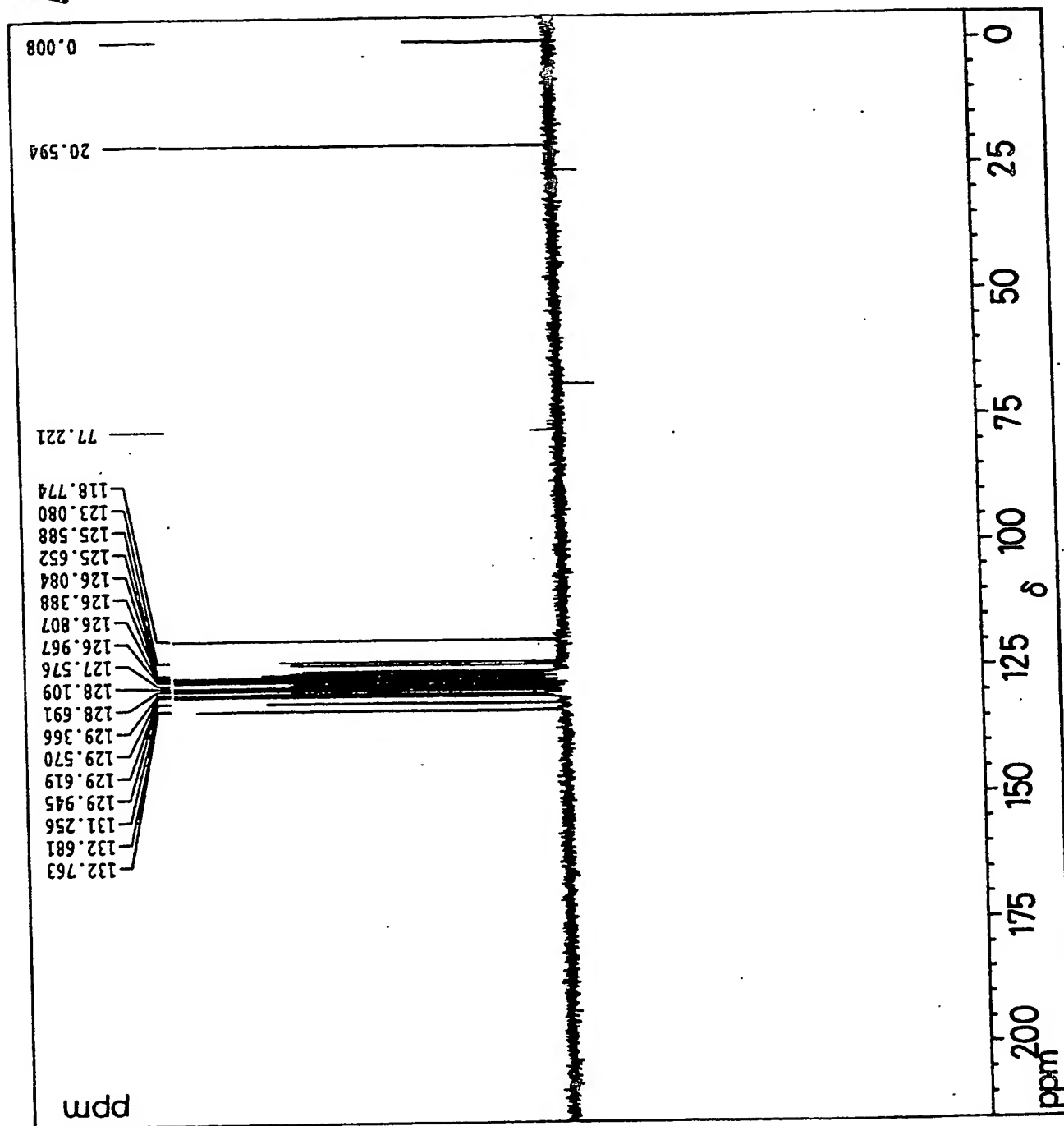


FIG. 13

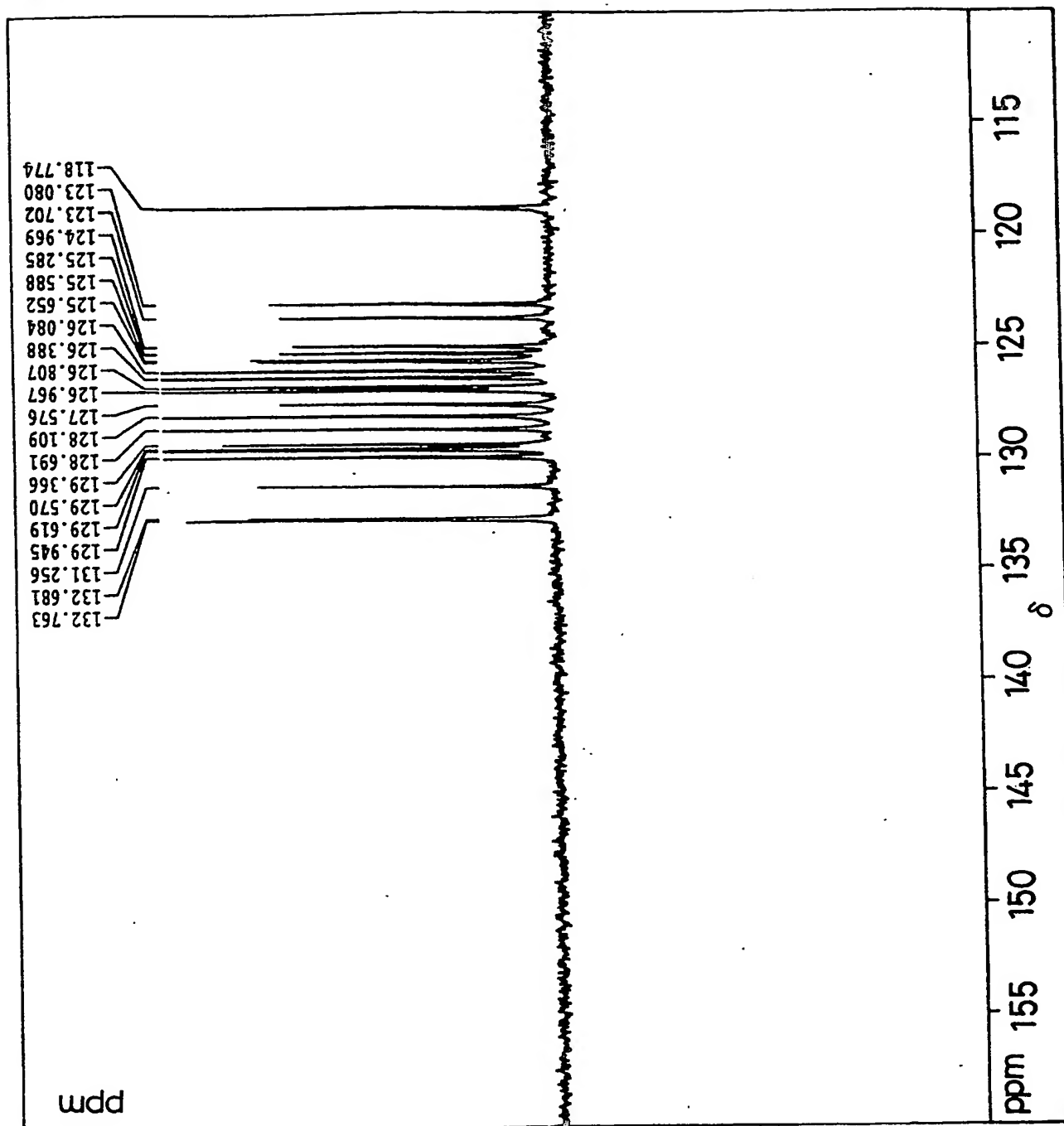


FIG. 14

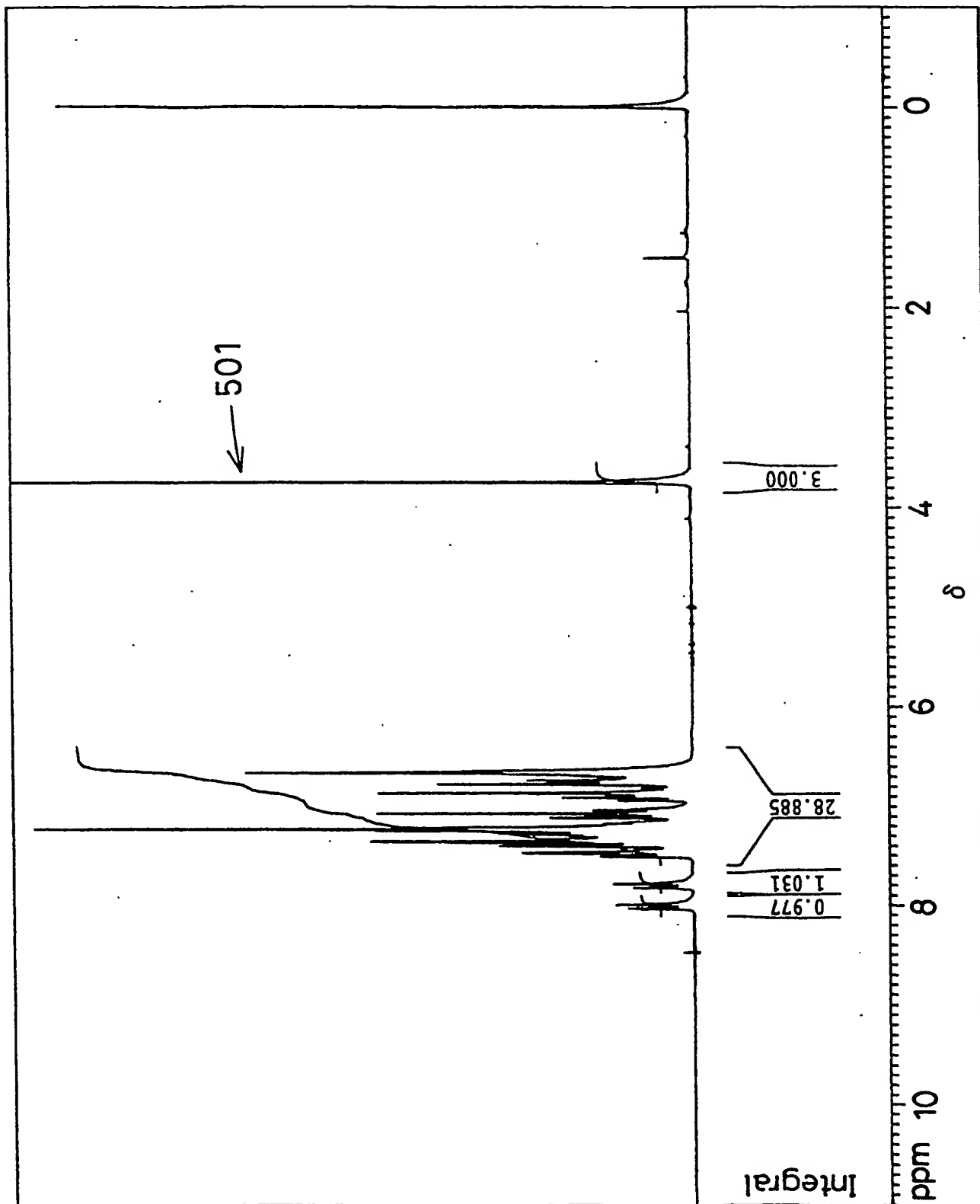


FIG.15

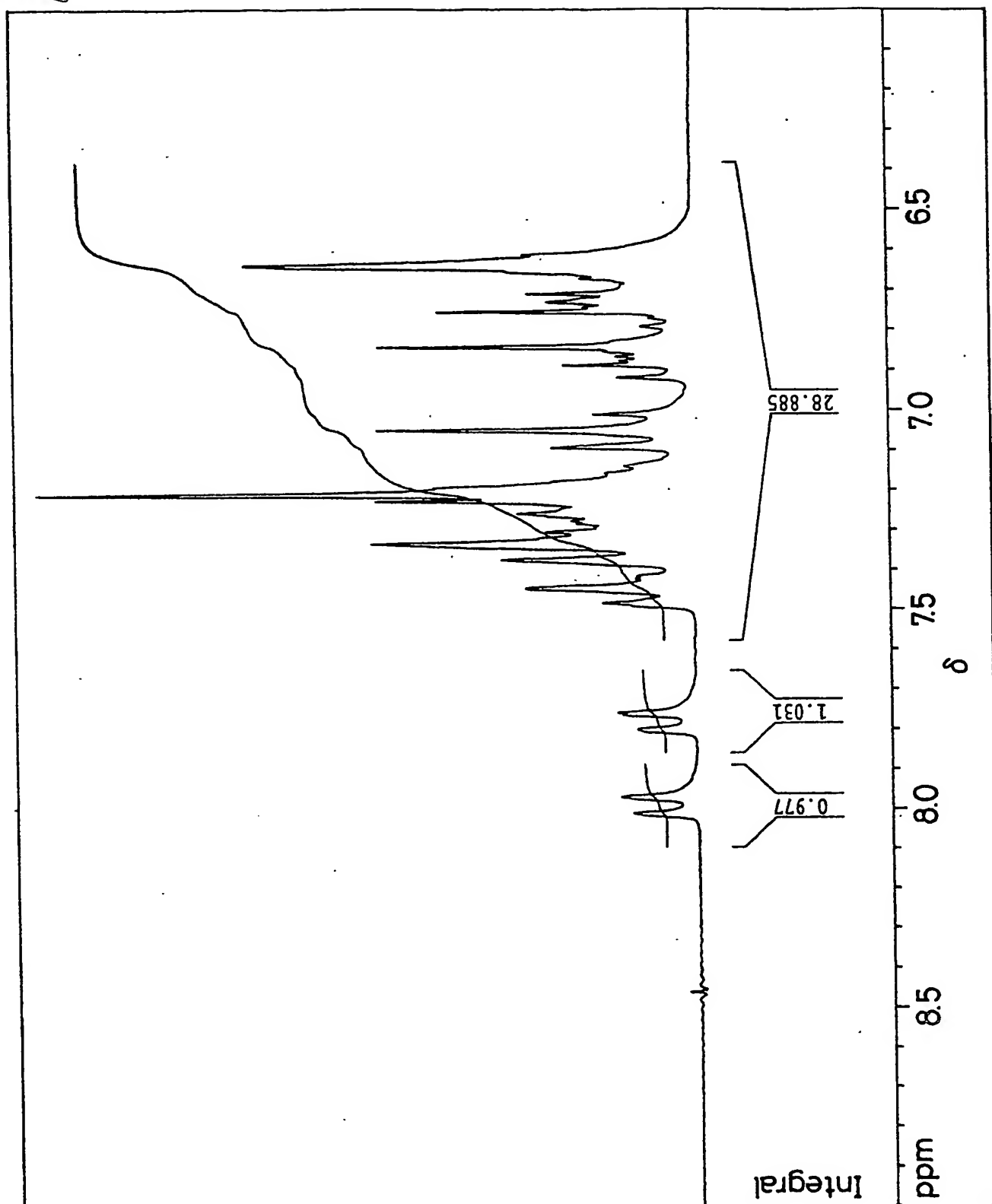


FIG. 16

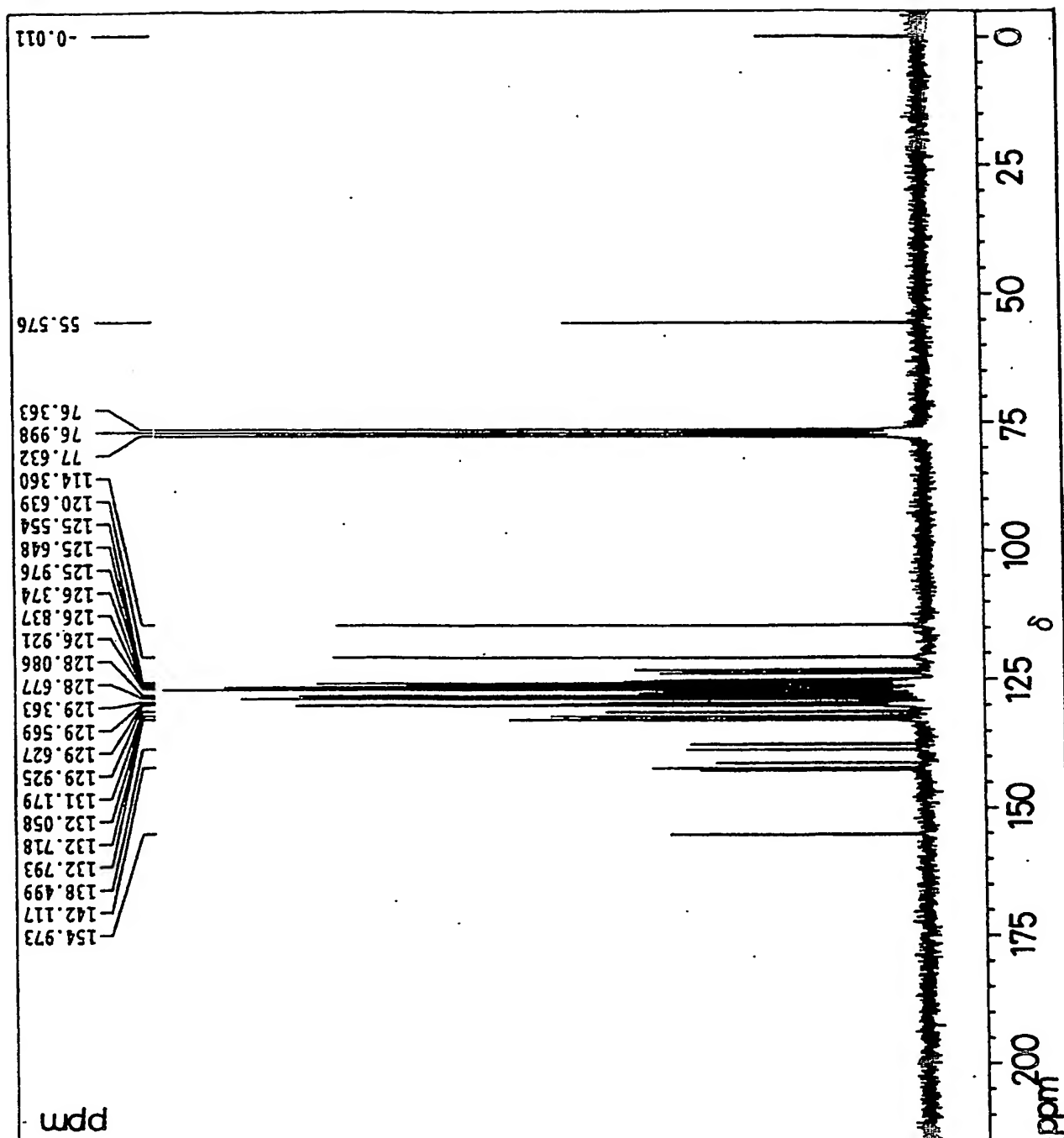


FIG. 17

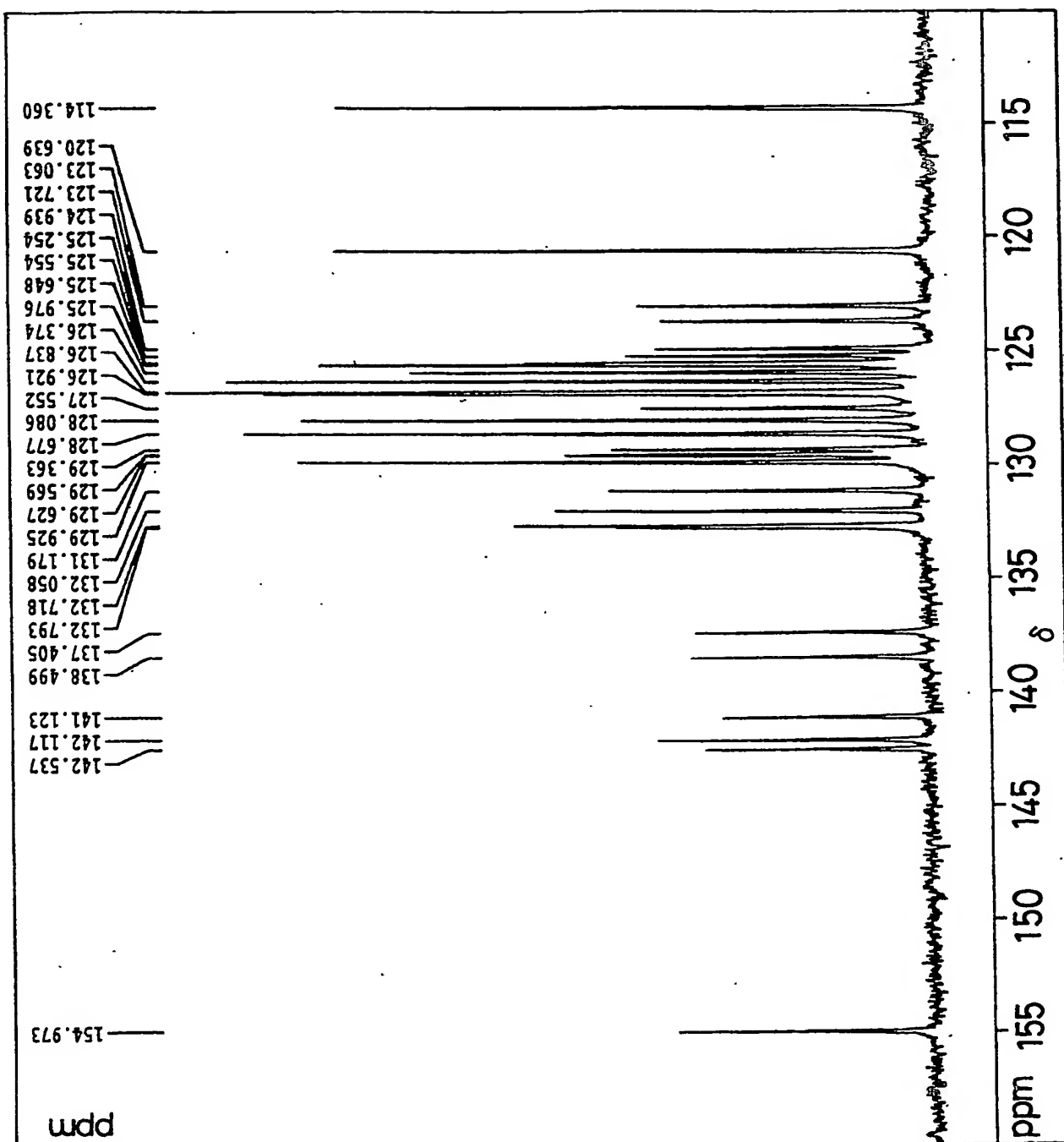


FIG. 18

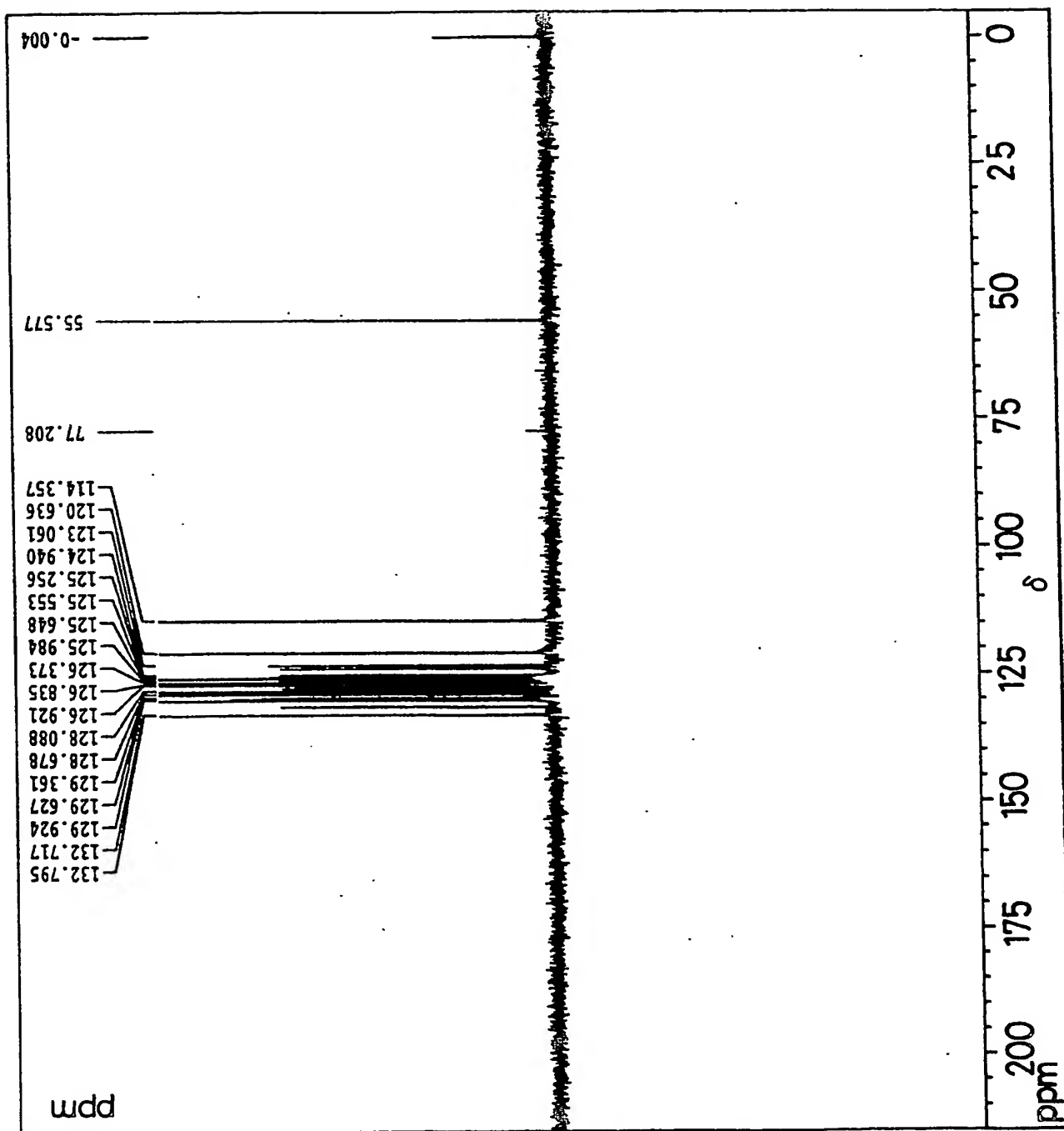
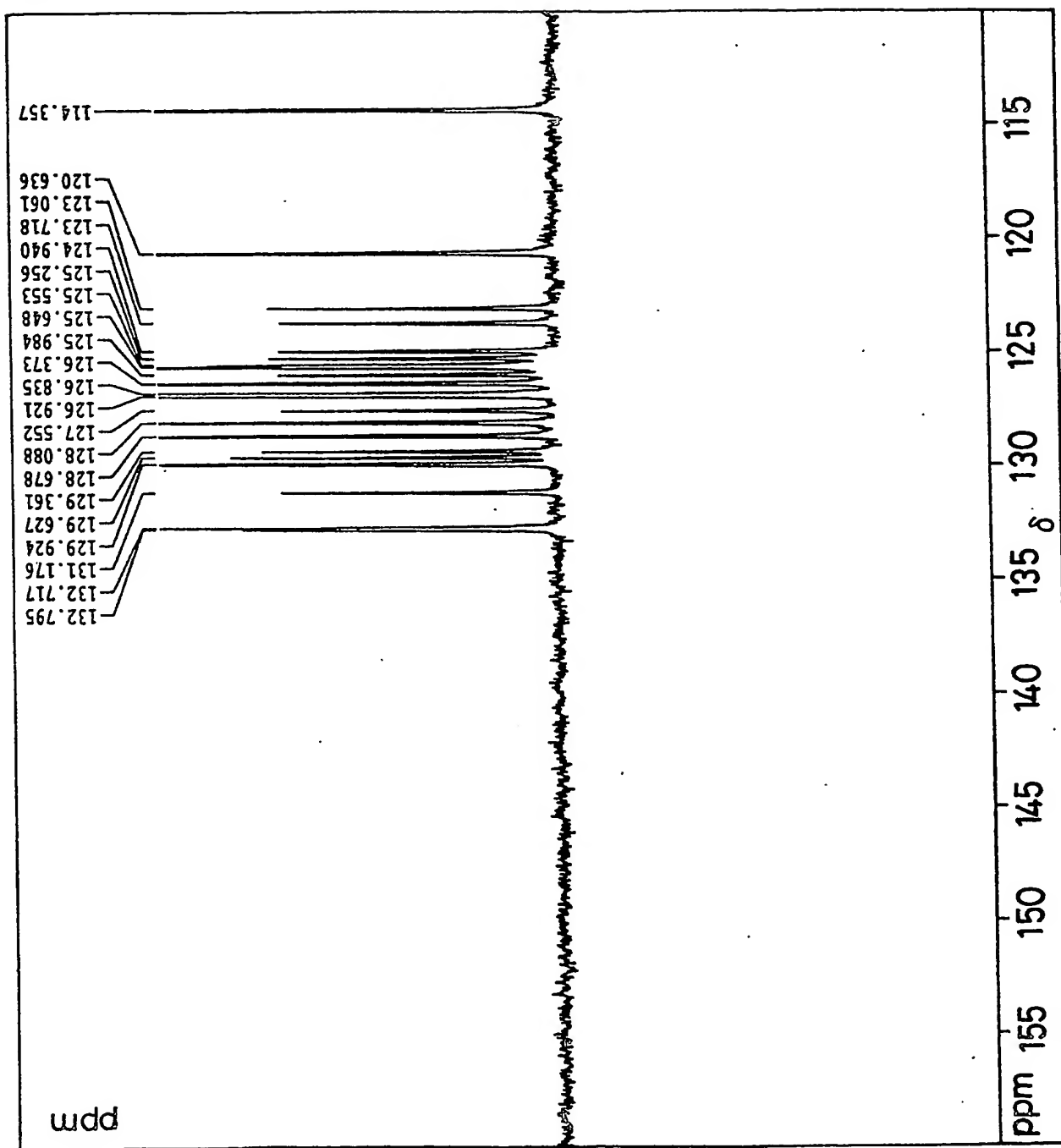


FIG. 19



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005506

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ G03G5/06, G03G15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ G03G5/06, G03G15/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-365820 A (Sharp Corp.), 18 December, 2002 (18.12.02), (Family: none)	1, 3, 16, 18, 20 1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	JP 2003-12619 A (Sharp Corp.), 15 January, 2003 (15.01.03), (Family: none)	1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	JP 10-69107 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 10 March, 1998 (10.03.98), (Family: none)	1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	JP 8-67829 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 12 March, 1996 (12.03.96), (Family: none)	1, 3-14, 16-20 2, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 August, 2004 (05.08.04)Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005506

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-33992 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 February, 2001 (09.02.01), (Family: none)	1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	JP 6-308744 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 November, 1994 (04.11.94), (Family: none)	1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	JP 2001-117246 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 27 April, 2001 (27.04.01), (Family: none)	1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	JP 4-78858 A (NEC Corp.), 12 March, 1992 (12.03.92), (Family: none)	1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	JP 2000-338696 A (Sharp Corp.), 08 December, 2000 (08.12.00), & US 6150063 A	1, 3-14, 16-20 2, 15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 G03G 5/06, G03G 15/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 G03G 5/06, G03G 15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 2002-365820 A (シャープ株式会社) 200 2. 12. 18 (ファミリーなし)	1, 3, 16, 18, 20 1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	J P 2003-12619 A (シャープ株式会社) 2003. 01. 15 (ファミリーなし)	1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	J P 10-69107 A (三菱製紙株式会社) 1998. 0 3. 10 (ファミリーなし)	1, 3-14, 16-20 2, 15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 08. 2004

国際調査報告の発送日

07. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅野 美奈

2H

9312

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P 8-67829 A (三菱化学株式会社) 1996. 03. 12 (ファミリーなし)	1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	J P 2001-33992 A (日立化成工業株式会社) 200 1. 02. 09 (ファミリーなし)	1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	J P 6-308744 A (日立化成工業株式会社) 1994. 11. 04 (ファミリーなし)	1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	J P 2001-117246 A (富士ゼロックス株式会社) 2 001. 04. 27 (ファミリーなし)	1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	J P 4-78858 A (日本電気株式会社) 1992. 03. 12 (ファミリーなし)	1, 3-14, 16-20 2, 15
Y A	J P 2000-338696 A (シャープ株式会社) 200 0. 12. 08 & US 6150063 A	1, 3-14, 16-20 2, 15